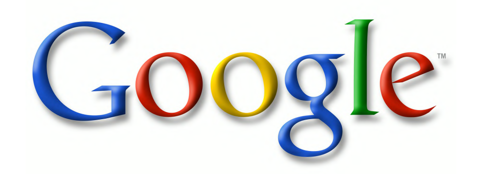





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

ZWEIUNDACHTZIGSTER BAND.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

1881

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

LXXXII. BAND. II. ABTHEILUNG.

JAHRGANG 1880. — HEFT I BIS V.

(Mit 13 Tafeln und 81 Holzschnitten.)

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1881.

188[illegible], [illegible] — 188[illegible], april 11.
[illegible]

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. BAND. I. HEFT.

Jahrgang 1880. — Juni.

(Mit 1 Tafel, 6 Holzschnitten und 1 Tabelle.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

INHALT

des 1. Heftes Juni 1880 des LXXXII. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMK.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. Band. I. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XIV. SITZUNG VOM 3. JUNI 1880.

Herr Prof. Dr. Philipp Knoll in Prag übersendet eine Mittheilung: „Über eine Methode zur Verzeichnung der Volumsschwankungen des Herzens.“

Herr Dr. J. V. Janovsky, Professer an der höheren Staatsgewerbeschule in Reichenberg, übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen.“ Zweite Folge.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die von Möbius gegebenen Kriterien für die Art eines durch fünf Punkte oder fünf Tangenten bestimmten Kegelschnittes“, und
2. „Über die Hoppe'sche Knotencurve“, beide Arbeiten von Herrn Prof. Dr. H. Durège an der Universität zu Prag.
3. „Neuer Beweis des Abel'schen Satzes über die Unmöglichkeit einer algebraischen Auflösung der Gleichung fünften Grades“, und
4. „Eine gewisse Classe von Riemann'schen Flächen, die nicht in einfach zusammenhängende verwandelt werden können“. Letztere zwei Arbeiten von Herrn Dr. Anton Puchta, Privatdocent an der Prager Universität.
5. „Analyse und Eigenschaften des Guslitzer Hopfens“ von Herrn Dr. C. O. Cech in St. Petersburg.

Ferner legt der Secretär eine von Herrn Gabriel Czeczetka, Chemiker und Fabriksbesitzer in Wien, eingesendete Mittheilung über ein von ihm erprobtes Ventilationssystem vor.

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Hauer überreicht folgende zwei Mittheilungen aus dem geologischen Institute der Universität zu Prag:

1. „Zur Kenntniss der nordböhmischen Braunkohlenflora", von Herrn J. Sieber.

2. „Über zwei neue Batrachier der böhmischen Braunkohlenformation", von Herrn V. Bieber, Assistenten an dem genannten Institute.

Herr Hans Freiherr Rüling, k. k. Lieutenant des Ruhestandes und Assistent der k. k. Gradmessung in Wien, überreicht eine Abhandlung über die vorläufige Bahnbestimmung des 1877 in Pola entdeckten und seither in Verlust gerathenen Planeten (178) Belisana.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 44e Année, 2e serie. Tome IX. Nrs. 17—21. Paris, 1880; 8°.

Academy, the Connecticut of Arts and Sciences. Transactions Vol. V, part 1. New Haven, 1880; 8°.

Apotheker-Verein, Allgem.-österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt, XVIII. Jahrgang, Nr. 14 bis 16. Wien, 1880; 4°.

Becker, M. A.: Topographie von Niederösterreich. 4. Heft. Wien, 1880; 4°.

Bern, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften vom Jahre 1879. 48 Stück; fol., 4° u. 8°.

Central-Anstalt, k. k., für Meteorologie und Erdmagnetismus: Jahrbücher. Jahrgang 1877. N. F. XIV. Band. Wien, 1880; gr. 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang IV. Nr. 20 bis 22. Cöthen, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XC. Nrs. 18—20. Paris, 1880; 4°.

Erlangen, Universität: Akademische Schriften aus dem Jahre 1879. 39 Stück; 8° u. 4°.

Gesellschaft, deutsche chemische: Berichte. XIII. Jahrgang. Nr. 8 u. 9. Berlin, 1880; 8°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXIII. (N. F. XIII.) Nr. 4. Wien; 1880; 8°.

— oberhessische, für Natur- und Heilkunde. XVIII. Bericht. Giessen, 1879; 8°.

— oberlausitzische, der Wissenschaften: Neues Lausitzisches Magazin. XXV. Band, 2. Heft. Görlitz, 1879; 8°.

Gesellschaft, medicinisch-naturwissenschaftliche, zu Jena: Denkschriften. II. Band, 4. Heft. Jena, 1880; gr. 4°.

— physikalische, zu Berlin: Die Fortschritte der Physik im Jahre 1874. XXX. Jahrgang. I. Abtheilung. Berlin, 1878; 8°. — II. Abtheilung. Berlin, 1879; 8°.

Institution, the royal of Great Britain: Proceedings. Vol. IX. Parts 1 & 2. Nrs. 70 & 71. London; 1879; 8°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften. Für 1878. 2. Heft. Giessen, 1879; 8°. — 3. Heft, Register zu den Berichten für 1867—1876. Giessen, 1880; 8°.

Journal the American of Otologie. Vol. II, Nrs. 1 & 2. New-York, 1880; 8°.

— — of Science. 3. Series. Vol. XIX. Nrs. 111 & 112. New Haven, 1880; 8°.

Militär Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens. Jahrgang 1880. 4. Heft. Wien; 1880 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. XXVI. Band, 1880. V. Gotha; 8°. — Ergänzungsheft Nr. 61. Gotha; 4°.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville: Journal mensuel. 24e Année, 3e Série. Tome X. 461e Livraison. — Mai 1880. Paris; 4°.

Nature. Vol. XXII. Nrs. 550—552. London, 1880; 4°.

Paulitschke, Philipp: Die geographische Erforschung des afrikanischen Continents von den ältesten Zeiten bis auf unsere Tage. Wien, 1880; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik, für physikalische Technik etc. von Dr. Ph. Carl. XVI. Band, 5. Heft. München und Leipzig, 1880; 8°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger“. IXe Année, 2e Série, Nr. 46—48. Paris, 1880; 4°.

Société, Linnéenne de Normandie: Bulletin. 3e série. 1er Volume. Année 1876—77. Caen, 1877; 8°. 2e Volume. Année 1877—78. Caen, 1878; 8°.

Society, the royal geographical: Proceedings and monthly Record of Geography. Vol. II. Nr. 5. Mai, 1880. London; 8⁰.

Touristen-Club, österr.: Panorama vom Leopoldsberg bei Wien, von C. Haas, Wien. — Panorama vom Hermannskogel bei Wien, von C. Haas. Wien. — Panorama vom Hochschwab, von Markus Pernhart. Wien.

Verein, elektrotechnischer: Elektrotechnische Zeitschrift. I. Jahrgang 1880, Heft 5. May. Berlin, 1880; 8⁰.

— für Erdkunde zu Dresden. XVI. Jahresbericht. Wissenschaftlicher Theil. Dresden, 1879; 8⁰.

— naturwissenschaftlicher, zu Bremen. Abhandlungen. VI. Band, 2. und 3. (Schluss-) Heft. Bremen, 1879—1880; 8⁰. — Beilage Nr. 7. Bremen, 1879; 8⁰.

— militär-wissenschaftlicher: Organ. XX. Band, 6. u. 7. Heft. Wien, 1880; 8⁰.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 20 bis 22. Wien, 1880; 4⁰.

Construction der Osculationshyperboloide windschiefer Flächen.

Von **Eduard Weyr**,

a. o. Professor an der k. k. böhm. techn. Hochschule zu Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Mai 1880.)

1. Eine windschiefe Fläche sei durch drei Leitcurven gegeben; das längs einer Erzeugenden g sich anschmiegende Hyperboloid ist durch g und zwei Nachbarerzeugende bestimmt. Trifft g die Leitcurven in den Punkten A. B, C, construirt man in diesen Punkten zu den Leitcurven osculirende Kegelschnitte α, β, resp. γ, so kann man behufs Construction des Osculationshyperboloids an Stelle der Directricen die Kegelschnitte α, β, γ setzen. Diese Kegelschnitte als gegeben vorausgesetzt, wollen wir das Osculationshyperboloid construiren.

An zweiter Stelle soll der Fall betrachtet werden, dass die windschiefe Fläche durch zwei ihrer Curven und durch eine developpable Fläche gegeben ist, deren Berührungsebenen die Erzeugenden enthalten sollen.

2. Berühren sich zwei Hyperboloide in allen Punkten einer Erzeugenden, so haben sie ausser dieser Erzeugenden noch zwei gerade Linien gemein, welche jene Erzeugende schneiden; in diesen Schnittpunkten osculiren einander die beiden Flächen, d. h. die durch jene Punkte gelegten Schnitte haben drei Nachbarpunkte gemein.

Sei g die Gerade, längs welcher sich die beiden Hyperboloide berühren. Legen wir durch einen beliebigen Punkt A von g eine Ebene, welche die beiden Hyperboloide in den Kegelschnitten α und β schneiden mag; diese werden sich in A berühren und überdies zwei Punkte B und C gemein haben. Die Ebene gB mag die Hyperboloide im Punkte B_1, die Ebene gC im Punkte C_1 berühren, dann sind BB_1 und CC_1 offenbar Erzeugende beider

Flächen. Um noch darzuthun, dass sich die Hyperboloide in den Punkten B_1 und C_1 osculiren, wählen wir B_1 zum Centrum einer perspectivischen Raumcollineation, die Ebene $B_1 C_1 C$ zur Collineationsebene, ordnen ferner einem Punkte D des ersten Hyperboloids jenen Punkt D' des zweiten zu, der mit ersterem und B_1 auf einer Geraden liegt. Durch die so festgesetzte Collineation wird dem ersten Hyperboloid ein Hyperboloid entsprechen, welches jenes längs g berührt, durch die Geraden BB_1 und CC_1 und überdies durch den Punkt D' geht; demnach ist dies das zweite der beiden gegebenen Hyperboloide. Da wir also die zweite Fläche als collineare Figur der ersten erhalten, und hiebei die Collineationsebene durch das Centrum B_1 geht, so osculiren einander beide Flächen in B_1. Gleiches ergibt sich für den Punkt C_1.

Es kann geschehen, dass die Punkte B und C zusammenfallen; dann werden auch B_1 und C_1 zusammenfallen und die beiden Hyperboloide haben zwei Nachbargeraden $B_1 B$ und $C_1 C$ gemein, d. h. sie berühren sich längs $B_1 B$. Zwei Hyperboloide, die sich längs zweier Geraden berühren, haben im Schnittpunkte derselben eine Osculation höherer Ordnung: ihre durch jenen Punkt gelegten Schnitte besitzen nämlich an jener Stelle vier gemeinsame Nachbarpunkte. Denn man kann, jenen Schnittpunkt als Centrum und seine Berührungsebene als Collineationsebene vorausgesetzt, das eine Hyperboloid als entsprechende Figur des anderen darstellen.

Wenn sich zwei Hyperboloide längs einer Geraden g berühren und auf einer durch einen Punkt B_1 von g gelegten Ebene Kegelschnitte bestimmen, die einander in B_1 osculiren, so geht durch B_1 eine zweite beiden Flächen gemeinsame Gerade. In der That, die beiden Hyperboloide schneiden sich ausser in g noch in zwei Geraden; die Spuren dieser drei Geraden auf β sind die den zwei Kegelschnitten gemeinsamen Punkte, wesshalb eine der zwei Geraden durch B_1 gehen muss.

Gehen zwei Hyperboloide durch drei gerade Linien g, $B_1 B$, $C_1 C$, von welchen die zwei letzteren die erste in den Punkten B_1 und C_1 schneiden mögen, und osculiren sie in B_1 einen und denselben Kegelschnitt, so berühren sich die Flächen längs der Geraden g. Denn wählt man B_1 zum Collineationscentrum, die

Ebene $B_1 C_1 C$ zur Collineationsebene, ordnet überdies einem Punkt D des ersten Hyperboloids einen Punkt D' des zweiten zu, so wird die zu jenem collineare Fläche ein durch die Geraden g, $B_1 B$, $C_1 C$ und durch den Punkt D' gehendes Hyperboloid sein, das überdies den gegebenen Kegelschnitt in B_1 osculirt. Dasselbe ist somit mit dem zweiten Hyperboloid identisch. Nun ist aber jeder Punkt von g und jede durch g gehende Ebene sich selbst zugeordnet; und dies erweist die Behauptung.

3. Wir wollen nun die erste Aufgabe in Angriff nehmen.

Gegeben ist eine Gerade g, auf ihr drei Punkte A, B, C, ferner drei durch diese Punkte resp. gelegten Kegelschnitte $(A), (B), (C)$. Es soll jenes Hyperboloid construirt werden, welches in A, B, C von den gegebenen Kegelschnitten osculirt wird.

Nennen wir Π das verlangte Hyperboloid und α, β, γ seine Berührungsebenen in den Punkten A, B, C; dieselben sind durch g und die Tangenten der gegebenen Kegelschnitte bestimmt.

Betrachten wir alle Hyperboloide Π_0, welche Π längs der Geraden g berühren und die Kegelschnitte (A) und (B) in A und B osculiren; dieselben werden mit Π ausser g insgesammt die zwei durch A und B gehenden Erzeugenden gemein haben. Sie mögen a und b heissen.

Ein beliebiges Hyperboloid Π_0 kann so erhalten werden. Durch C geht ausser g noch eine Erzeugende von Π_0; diese kann in der Ebene γ durch C beliebig gezogen werden. Trifft c die Ebenen λ und μ der Kegelschnitte (A) und (B) in den Punkten L und M, so werden die Schnitte von Π_0 mit λ und μ dadurch bestimmt sein, dass ersterer ein Kegelschnitt (L) sein muss, der durch L geht und (A) in A, letzterer ein Kegelschnitt (M) der M enthält und (B) in B osculirt, und dass die beiden Kegelschnitte (L) und (M) die Schnittlinie $\overline{\lambda\mu}$ von λ und μ in den nämlichen zwei Punkten treffen müssen. Diese zwei Punkte R und S sind vollkommen bestimmt, da alle durch L gehenden und (A) in A osculirenden Kegelschnitte einen Büschel bilden, ebenso die durch M gelegten und (B) in B osculirenden Kegelschnitte; beide Büschel bestimmen auf $\overline{\lambda\mu}$ zwei quadratische Involutionen, deren gemeinsames Punktepaar R, S ist. Hiedurch sind die Kegelschnitte (L) und (M) gefunden, also auch das Hyperboloid Π_0.

Trifft die Ebene α den Kegelschnitt (M) ausser in B noch im Punkte A_1; β den Kegelschnitt (L) ausser in A noch in B_1, so sind die Geraden AA_1 und BB_1 die durch A und B gehenden Erzeugungen von Π_0; sie gehören somit auch Π an, und wurden mit a und b bezeichnet. Hieraus folgt nebenbei, dass bei beliebiger Wahl von c die Kegelschnitte (L) und (M) durch die festen Punkte A_1 resp. B_1 gehen, Büschel bildend. Nennt man ν die Ebene von (C), bestimmt die Spuren von AA_1 und BB_1 auf ν und legt durch sie einen Kegelschnitt Σ, der (C) im Punkte C osculirt, so ist Σ die Spur von Π auf ν. Das gesuchte Osculationshyperboloid ist nun durch die Geraden g, AA_1, BB_1 und den Kegelschnitt Σ vollkommen bestimmt, die gestellte Aufgabe gelöst.

4. Die eben gegebene Construction von Π stützt sich auf die Bestimmung des zweien Involutionen gemeinsamen Punktepaares R, S, was eine wesentlich quadratische Aufgabe ist, da doch Π durch Lösung linearer Gleichungen sich bestimmen lassen muss. Um diese Lücke auszufüllen und gleichzeitig der Lösung eine einfachere Gestalt zu geben, bemerken wir Folgendes. Wir bezeichnen jetzt mit R den Schnittpunkt von $\overline{\lambda\mu}$ mit γ, wählen die Gerade CR zur Erzeugenden c von Π_0 und behalten alle Bezeichnungen für diese specielle Wahl bei. Die Spuren von Π_0 auf λ und μ, d. i. die Kegelschnitte (L) und (M) werden durch R gehen, somit in R Tangenten besitzen, die mit CR in einer Ebene liegen. Projicirt man also (M) aus C auf die Ebene λ in den Kegelschnitt $(M)'$, so wird $(M)'$ in R den Kegelschnitt (L) berühren. Bezeichnen wir mit $(B)'$ die von C aus auf die Ebene λ gemachte Projection von (B), so können wir sagen: Die Kegelschnitte (L) und $(M)'$ osculiren im Punkte A die Linien (A) resp. $(B)'$, gehen durch R, berühren einander in diesem Punkte und schneiden die Gerade $\overline{\lambda\mu}$ in einem weiteren Punkte S. Hiernach können (L) und $(M)'$ so erhalten werden.

Alle Kegelschnitte, welche (A) in A osculiren und durch R gehen, bilden einen Büschel (1), alle durch R gehenden Kegelschnitte, die $(B)'$ in A osculiren, einen Büschel (2). Legt man durch einen Punkt P von $\overline{\lambda\mu}$ die den Büscheln (1) und (2) zugehörigen Kegelschnitte, so bilden ihre in R construirten Tangenten entsprechende Strahlen zweier projectivischen Büschel;

ein Doppelstrahl derselben ist offenbar $\overline{\lambda\mu}$, der andere die gesuchte Tangente von *(L)* und *(M)'*.

Am einfachsten wird man wohl verfahren, wenn man *P* einmal auf der Tangente von *(A)* in *A*, das andere Mal auf der Tangente von *(B)'* in *A* wählt, d. h. *P* einmal in den Punkt $(\alpha\lambda\mu)$, das andere Mal in den Punkt $(\beta\lambda\mu)$ verlegt. Im ersten Falle ist das System der Geraden $\overline{\alpha\lambda}$ und *AR* der Kegelschnitt von (1), daher *AR* oder *t* seine Tangente in *R*; die Tangente *t'* des durch $(\alpha\lambda\mu)$ gehenden Kegelschnittes von (2) im Punkte *R* ist leicht zu bestimmen.[1] Im zweiten Falle ist das System der Geraden $\overline{\beta\lambda}$ und *AR* der Kegelschnitt von (2), also *AR* oder t'_1 seine Tangente in *R*; der durch $(\beta\lambda\mu)$ gehende Kegelschnitt von (1) möge in *R* die Tangente t_1 haben. Die projectivischen Büschel am Centrum *R* sind nun durch die Paare tt'; $t_1 t'_1$ und den Doppelstrahl $\overline{\lambda\mu}$ fixirt, der andere Doppelstrahl ergibt sich auf bekannte Art mit Hilfe des Lineals allein. Ihn berühren in *R* die Kegelschnitte *(L)* und *(M)'* von (1) und (2). Nun schneidet *(L)* die Gerade $\overline{\beta\lambda}$ im B_1, und *(M)'* die Gerade $\overline{\alpha\lambda}$ in einem Punkte, der aus *C* auf μ nach A_1 projicirt wird.

Es erübrigt, noch eines Umstandes Erwähnung zu thun. Die Kegelschnitte *(L)* und *(M)'* waren dadurch gegeben, dass ersterer dem Büschel (1), letzterer dem Büschel (2) angehören, beide sich in *R* berühren und $\overline{\lambda\beta}$ überdies in einem weiteren Punkte schneiden sollten.

Allen diesen Anforderungen genügen auch jene zwei Kegelschnitte Σ_1 und Σ_2 von (1) und (2), die in *R* die Gerade $\overline{\lambda\mu}$ berühren. Durch Σ_1 geht indessen im Allgemeinen keine Fläche

[1] Die Construction von *t'* und t_1 kann sehr einfach so ausgeführt werden. Gegeben ist ein Kegelschnitt *(A)*, auf ihm ein Punkt *A*, ferner eine Gerade $\overline{\lambda\mu}$, auf ihr zwei Punkte *R* und *P*; gesucht wird die Tangente in *R* des durch *R* und *P* gehenden Kegelschnittes, der *(A)* im *A* osculirt. Der gesuchte Kegelschnitt kann als collineare Figur zu *(A)* betrachtet werden, mit *A* als Collineationscentrum und einer durch *A* gehenden Collineationsaxe. Dies gibt sofort die Punkte von *(A)*, welche *R* und *P* entsprechen, also auch die *PR* entsprechende Gerade, hiedurch aber die Collineationsaxe und somit auch die Tangente in *R*.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass man die Construction durchführen kann, ohne *(B)* auf λ aus *C* projiciren zu müssen, indem man sowohl in λ, als auch in der Ebene μ construirt.

Π_0; denn dann würde der vierte Schnittpunkt von Σ_1 und Σ_2 (drei Schnittpunkte repräsentiren A und R) mit C verbunden, eine dritte durch C gehende Erzeugende von M_0 liefern. Nur in dem Falle, dass sich die beiden $\overline{\lambda\mu}$ in R berührenden Kegelschnitte von (1) und (2) in letzterem Punkte auch osculiren, geht durch Σ_1 und die aus C auf μ gemachte Projection von Σ_2 eine Fläche Π_0; in diesem Falle ist $\overline{\lambda\mu}$ der einzige Doppelstrahl der Büschel im Punkte R.

5. Wir wollen nun die Construction des Osculationshyperboloids in dem Falle betrachten, dass die windschiefe Fläche in folgender Weise erzeugt wird.

Gegeben sind zwei Leitcurven und eine developpable Fläche.

Eine Berührungsebene der letzteren schneide die Leitcurven in den Punkten A_1 und A_2; der geometrische Ort der Verbindungslinie $A_1 A_2$ sei die zu betrachtende Fläche.

Sind α, β, γ drei aufeinander folgende Berührungsebenen der developpablen Fläche, A_1, B_1, C_1, resp. A_2, B_2, C_2 die Punkte, in welchen sie den Leitcurven begegnen, so ist das Osculationshyperboloid durch die Geraden $A_1 A_2$, $B_1 B_2$, $C_1 C_2$ bestimmt. Berührt die Ebene α die developpable Fläche längs der Geraden SA, bezeichnet ferner S einen Punkt der Rückkehrkante der developpablen Fläche, so kann man in Betreff des Osculationshyperboloides die developpable Fläche durch einen Kegel zweiten Grades vom Scheitel S ersetzen, welcher erstere längs SA osculirt, ferner an Stelle der Leitcurven Kegelschnitte setzen, die jene in A_1 resp. A_2 osculiren. Der Lösung des so vereinfachten Problems schicken wir die Lösung der in den Artikeln 6 und 7 betrachteten Aufgaben voraus.

6. Wir nehmen in diesem Artikel an, dass in den Punkten A_1 und A_2 auch die zweiten Haupttangenten der windschiefen Fläche bekannt seien, d. h. wir formuliren die Aufgabe in folgender Art.

Gegeben ist ein Kegel zweiter Ordnung vom Scheitel S und zwei Leitgerade g_1 und g_2; eine Berührungsebene des Kegels treffe diese Geraden in A_1 und A_2. An den geometrischen Ort der Verbindungslinie $A_1 A_2$ längs dieser Geraden das Osculationshyperboloid zu construiren.

Berührt die Ebene $SA_1 A_2$ den Kegel längs der Kante SA und bezeichnet A den Schnittpunkt dieser Kante mit $A_1 A_2$, so ist $(SA_1 A_2)$ offenbar die Tangentialebene der windschiefen Fläche im Punkte A.

Der aus S der windschiefen Fläche umschriebene Kegel ist der gegebene; der dem Osculationshyperboloide aus S umschriebene Kegel (K) wird somit den gegebenen längs SA osculiren. Hiedurch ist aber (K) bestimmt, da er überdies die Ebenen (Sg) und (Sg_1) berühren muss. Berührt (K) diese Ebenen längs der Kanten SG und SG_1,[1] und treffen diese g und g_1 in den Punkten G und G_1, so sind G und G_1 die Berührungspunkte der Tagentialebenen (SG) und (SG_1) des Osculationshyperboloides, daher die Ebene (AGG_1) die Polarebene von S. Schneidet sie die Ebene (SAA_1) in der Geraden AT und construirt man AH harmonisch zu AA_1 bezüglich AS und AT, so ist AH die zweite durch A gehende Erzeugende des Osculationshyperboloids, dieses also durch die drei Erzeugenden g, g_1 und AH bestimmt.

7. An Stelle der einen Leitgeraden trete jetzt ein Kegelschnitt. Gegeben ist ein Kegel zweiter Ordnung, ein Kegelschnitt Σ_1 und eine Gerade g_2. Eine Berührungsebene des Kegels treffe Σ_1 und g_2, resp. in A_1 und A_2. An die durch die Verbindungslinie $A_1 A_2$ erzeugte Fläche das Osculationshyperboloid zu construiren.

Sei wiederum SA die Kante, längs welcher die Ebene $(SA_1 A_2)$ den Kegel berührt; A bezeichne überdies den Schnittpunkt dieser Kante mit $A_1 A_2$.

Alle, die windschiefe Fläche längs $A_1 A_2$ berührenden Hyperboloide, welche durch g_2 gehen und Σ_1 in A_1 osculiren, bilden einen Flächenbüschel; dieselben haben nach Art. 1 auch die zweite durch A_1 gehende Erzeugende gemein. Sie heisse g_1.

---

[1] Ihre Construction erfordert die Lösung der folgenden Aufgabe.

Ein zu zeichnender Kegelschnitt Σ_0 soll einen gegebenen Kegelschnitt Σ im Punkte A osculiren und zwei gegebene Gerade g und g_1 berühren. Man ziehe in A an Σ die Tangente t, wähle sie zur Collineationsaxe; g und g_1 ordne man Tangenten g' und g'_1 von Σ zu, dann sind (gg_1) und $(g'g'_1)$ zugeordnete Punkte. Ihre Verbindungslinie treffe t in O. Wählt man O zum Collineationscentrum, so entspricht Σ der verlangte Kegelschnitt Σ_0. Die Berührungspunkte von g und g_1 ergeben sich sofort mit Hilfe des blossen Lineals.

Man kann ein solches Berührungshyperboloid erhalten, wenn man durch die Spur C von g_2 auf der Ebene von Σ_1 einen Kegelschnitt Σ_2 legt, der Σ_1 in A_1 osculirt, und diesen Kegelschnitt als Spur des Berührungshyperboloides auffasst. Trifft die Ebene (SAA_1) — die Berührungsebene in A — den Kegelschnitt Σ_2 ausser in A_1 noch in D (man kann diesen Punkt annehmen und dann Σ_2 construirt denken), so ist AD eine Erzeugende des Berührungshyperboloids.

Mit Hilfe von g_2, AD und Σ_2 erzeugt man dasselbe, findet also leicht zwei weitere Erzeugende der Schaar $A_1 A_2$ und hierauf die zweite durch A_1 gehende Erzeugende g_1. Diese gehört aber auch dem Osculationshyperboloid an, wodurch die Aufgabe auf jene des vorhergehenden Artikels reducirt ist.

12. Wir geben nun die Lösung des allgemeinen Falles.

Die zwei Leitcurven seien Kegelschnitte Σ_1 und Σ_2; die längs der Kante SA construirte Berührungsebene des gegebenen Kegels treffe Σ_1 und Σ_2 in A_1 und A_2. Ferner sei A auf $A_1 A_2$, also $(SA_1 A_2)$ die Berührungsebene der windschiefen Fläche im Punkte A.

Alle Hyperboloide, die die Fläche längs $A_1 A_2$ berühren und Σ_1 und Σ_2 in A_1 und A_2 osculiren, bilden einen Büschel; dieselben haben alle noch dieselben zwei durch A_1, resp. A_2 gehenden Erzeugenden g_1 und g_2 gemein. Ihre Construction wurde im Art. 3 bereits gegeben.

Hiedurch ist aber die Aufgabe auf die des Art. 6 reducirt, somit als gelöst zu betrachten.

Untersuchungen über die Spectra gasförmiger Körper.

Von **F. Lippich** in Prag.

(Mit 1 Holzschnitt.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Mai 1880.)

Erster Theil.

1. Die von Krönig und Clausius ausgebildete Hypothese über das Wesen des gasförmigen Aggregatzustandes, bedingt für die Zusammensetzung des Lichtes, das von derartigen glühenden Massen ausgesendet wird, gewisse Consequenzen, von denen im Folgenden einige des Näheren untersucht werden sollen.

Hiebei werden die Moleküle eines bestimmten Gases als untereinander congruente, schwingungsfähige Systeme betrachtet, und von den elementaren Schwingungen, die ein solches Molekül auszuführen vermag, eine bestimmte ins Auge gefasst, deren Schwingungszahl für die Secunde mit n bezeichnet sei.

Wären die Moleküle sämmtlich in Ruhe und befänden sie sich in solchen Abständen von einander, dass die gegenseitigen Wirkungen zu vernachlässigen sind, so würde dieser Elementarschwingung unter den gemachten Annahmen ein absolut homogenes Licht mit der Schwingungszahl n entsprechen; das Spectroskop würde an der betreffenden Stelle des Spectrums eine Linie liefern, deren Breite ebenso gross ist, als die scheinbare Breite der Collimatorspalte. Die Bewegungen der Moleküle bedingen nun eine Abweichung von diesem Verhalten, und zwar kann sich der Einfluss der Bewegungen zunächst in dreifacher Weise äussern.

a) Durch den fortwährenden Wechsel in der Form der Schwingung, zu der ein im Innern des Gases befindliches Äthertheilchen durch die vorbeifliegenden Moleküle veranlasst wird.

b) Durch die Änderung der Schwingungsdauer der Ätherbewegung in Folge der sehr bedeutenden Geschwindigkeiten, mit welchen sich die leuchtenden Moleküle bewegen.

c) Durch die Störung, welche die Elementarschwingung in Folge der Zusammenstösse oder während der Zeit erfährt, während welcher ein Molekül sich innerhalb der Wirkungssphären eines anderen bewegt.

Das Aussehen des betreffenden Spectralstreifens wird nun von der Combination der genannten drei Einwirkungen der Molekularbewegungen abhängen, doch wird je nach Umständen, je nach der Temperatur und der Dichte des Gases, die eine oder die andere Einwirkung präponderiren können.

Die unter *b*, und *c*, genannten Einflüsse werden sich, wie man sofort übersieht, allgemein gesprochen in einer Verbreiterung des Streifens zu erkennen geben. Was aber die Frage anbelangt, in welcher Weise der erstgenannte Einfluss zur Erscheinung kommt, so verlangt die Beantwortung derselben vorerst eine Entscheidung über das physikalische Verhalten einer Ätherbewegung, wie sie das betreffende Theilchen ausführt. Diese Bewegung wird zunächst aufgefasst werden können als eine Schwingung, deren Schwingungszahl n ist, deren Bahncurve aber fortwährende Formänderungen erleidet.

Solche Formänderungen, die sehr rasch und ganz regellos vor sich gehen, haben die Folge, dass das vom Gase ausgestrahlte Licht nicht regelmässig polarisirt ist (thatsächlich ist es ja unpolarisirt). Die Entscheidung also über das physikalische Verhalten einer Ätherbewegung, die wir, zunächst nur kynematisch, als eine regelmässig polarisirte Bewegung mit unveränderlicher Schwingungszahl aber veränderlicher Bahncurve definiren, fällt zusammen mit der Entscheidung über das Wesen des unpolarisirten und theilweise polarisirten Lichtes.

Darüber, wie solches Licht aufzufassen sei, gehen die Ansichten noch auseinander. Im Folgenden will ich vorerst eine Entscheidung über das Wesen des unpolarisirten und theilweise polarisirten Lichtes herbeizuführen versuchen, und später dann zeigen, wie auf Grund derselben gewisse Details der Spectralerscheinungen an glühenden Gasen und Dämpfen beschaffen sein müssten.

I. Über die Natur des unpolarisirten und theilweise polarisirten Lichtes.

2. Für die Erklärung gewisser Details der Spectralerscheinungen glühender Gase und Dämpfe ist es, wie eben bemerkt, nicht gleichgiltig, von welcher Annahme über den Schwingungszustand in einem Lichtstrahle, den wir als unpolarisirt und theilweise polarisirt bezeichnen, ausgegangen wird.

In einer Abhandlung: „Über die Natur der Ätherschwingungen im unpolarisirten und theilweise polarisirten Lichte"[1] habe ich diese Frage in einer Weise zu beantworten gesucht, die sowohl den experimentellen Thatsachen als auch den theoretischen Anforderungen Genüge leistet, während andere Vorstellungen, die man sich über die Beschaffenheit der Lichtbewegung in einem unpolarisirten Strahle gebildet hat und theilweise noch festzuhalten scheint, im Widerspruche stehen mit der Definition einer homogenen Schwingung. Ich zeigte, dass das Verhalten unpolarisirten Lichtes nicht erklärt werden könne aus einer regellosen Vertheilung der Bahnen der Äthertheilchen in einem Flächenelemente der Wellenfläche oder, wie dies Stefan treffend ausdrückt, nicht erklärt werden könne durch die Annahme, dass es nur unpolarisirte Strahlenbündel gebe, nicht aber unpolarisirte Strahlen; vielmehr müssen die Erscheinungen schon aus der Bewegungsform eines einzelnen Theilchens auf einem isolirt gedachten Strahle resultiren. Über diese Bewegungsform hat bereits Fresnel eine Annahme gemacht, die mit Hinweglassung einer unnöthigen Beschränkung allgemeiner folgendermassen ausgesprochen werden kann: Ein Äthertheilchen vollführt elliptische Schwingungen von bestimmter Schwingungsdauer, die Elemente der Bahn aber wechseln sehr rasch, so dass schon in einer verhältnissmässig kurzen Zeit die Bahnen alle möglichen Formen und Lagen angenommen haben können.

Durch die Voraussetzung einer bestimmten, unveränderlichen Schwingungsdauer soll nun der unpolarisirte Strahl gleichzeitig homogen sein.

[1] Sitzb. d. k. Akad. der Wissensch. Bd. XLVIII. S. 146—198, 1863.

Die in Wirklichkeit von dem Theilchen durchlaufene Bahn wird nach dieser Annahme im Allgemeinen eine sehr complicirte, vielfach verschlungene sich selbst durchkreuzende Curve darstellen. Wenn man aber andererseits eine geradlinig polarisirte homogene Schwingung definirt als eine eine einfache Sinus- oder harmonische Bewegung, so kann ein Theilchen eines absolut homogenen Lichtstrahles im allgemeinsten Falle nur eine elliptische Bahn beschreiben, deren Dimensionen, Lage und Umlaufsrichtung mit der Zeit unveränderlich sind. Demnach wäre die oben angegebene Bewegungsform unvereinbar mit der angenommenen Homogeneität.

Um diesem Widerspruche zu entgehen, leugne ich die Möglichkeit homogener und zugleich unpolarisirter Schwingungen; unpolarisirtes Licht ist stets heterogen in grösserem oder geringerem Grade und den unpolarisirten Zustand eines quasi homogenen Strahles erkläre ich durch Zusammensetzung zahlreicher homogener Schwingungen hervorgerufen, die in ihren Schwingungszahlen und Bahnelementen differiren. Die grössten Unterschiede in den Schwingungszahlen der Componenten sind hiebei als relativ sehr gross, etwa zu 20.000 Schwingungen in der Secunde anzunehmen, erscheinen aber im Vergleiche zur Zahl der Lichtschwingungen in der Secunde als verschwindend klein. Erst wenn die Unterschiede der Schwingungszahlen unter eine gewisse Grenze herabsinken, nur wenige Schwingungen in der Secunde betragen, könnte unserem Auge ein fortwährender Wechsel in Intensität und Polarisationsart bemerkbar werden. Damit ferner die aus der Zusammensetzung der angenommenen homogenen Componenten resultirende Lichtbewegung die Eigenschaften des unpolarisirten Lichtes habe, müssen die Bahnelemente der Componenten gewissen Bedingungen genügen. Bezeichnen nämlich a und b die Amplituden irgend einer, allgemein als elliptisch angenommenen Componente bezüglich zweier zueinander senkrechten Richtungen, ε die Phasendifferenz der Schwingungen nach diesen Richtungen, und S eine Summation über alle homogenen Componenten, so lauten die genannten Bedingungen:

*) $$Sa^2 = Sb^2,\ Sab \cos\varepsilon = 0,\ Sab \sin\varepsilon = 0.$$ [1]

[1] Die Arbeit von Stokes: On the composition and resolution of streams of polarized light from different sources, Cambridge Trans. T. IX,

Gegen diese von mir vertretene Erklärung der Erscheinungen an unpolarisirtem (nahezu) homogenem Lichte sind sehr verschiedene Einwendungen erhoben worden, die ich hier, soweit sie mir wichtig erscheinen, kurz besprechen will.

3. Am Schlusse des eingehenden Referates, das über meine Arbeit in den Fortschritten der Physik, Jahrgang XIX erschienen ist, wird das Bedenken erhoben, dass gerade für den allgemeinen Fall des unpolarisirten oder natürlichen Lichtes beschränkende Bedingungen existiren sollten. Hierauf wäre zu erwiedern, dass wohl das theilweise polarisirte Licht als der am häufigsten vorkommende Fall zu bezeichnen ist, sobald alles Licht, und nicht ausschliesslich das von selbstleuchtenden Körpern kommende in Betracht gezogen wird. Für theilweise polarisirtes Licht braucht nun in der That keine der obigen Bedingungsgleichungen erfüllt zu sein. Dass aber selbstleuchtende isotrope Körper natürliches Licht aussenden, hat seinen Grund in dem Leuchtprocesse, der auf eine Atombewegung zurückzuführen ist, von solcher Schnelligkeit und Vertheilung der Bahnen, dass für die ein Volumelement erfüllenden Theilchen gewisse auf ihre Bewegungen bezügliche Grössen schon dann constante Mittelwerthe annehmen, wenn man dieselben entsprechend einer sehr kurzen Zeit berechnet.

Diess wollen wir etwas näher ausführen.

Auf dem Lichtstrahle den wir betrachten, denken wir uns ein Volumelement des selbstleuchtenden Körpers gelegen, der isotrop und in einem stationären Zustande befindlich vorausgesetzt wird. Die drei allgemeinen Integrale der Bewegungsgleichungen werden nun bezüglich der Moleküle des betrachteten Volumelementes zu folgenden Resultaten führen: 1. Wegen des stationären Zustandes des Elementes wie der übrigen Theile des Körpers, wird der Mittelwerth der Arbeit aller an den Molekülen des Elementes wirkenden Kräfte Null sein; daher ist der Mittelwerth der lebendigen Kraft constant und wegen der Isotropie folgt weiter, dass auch der Mittelwerth der aus den nach irgend einer Richtung genommenen Geschwindigkeitscomponenten berechneten leben-

---

1852, welche ebenfalls diese Gleichungen indirect enthält, war mir zur Zeit der Abfassung meiner oben citirten Abhandlung unbekannt.

digen Kraft constant und unabhängig von dieser Richtung sein muss. 2. Da das Element keine Verschiebung erfährt, ist die mittlere Geschwindigkeit seines Schwerpunktes gleich Null. 3. Da das Element auch keinerlei Drehung oder Torsion erfährt, ist der Mittelwerth der Summe aus den Producten der Massen der Moleküle in ihre Flächengeschwindigkeiten bezüglich einer beliebigen Ebene, gleich Null.

Senkrecht zum Lichtstrahle nehmen wir ein Flächenelement, in solcher Entfernung vom betrachteten Volumelement, dass wir die Ätherbewegung in jenem bereits als regelmässig und transversal, das Flächenelement also als ein Element der vom leuchtenden Körper ausgehenden Wellenfläche ansehen können. Das Volumelement dürfen wir immer so gross annehmen, dass die Bewegung auf dem Flächenelemente nur von den Bewegungen in diesem Volumelemente herrühren. Die für die letzteren ausgesprochenen Sätze werden dann auch für erstere gelten, und, weil die Bewegungen der einzelnen Äthertheilchen auf dem Flächenelemente übereinstimmen, auch gelten für jedes einzelne Äthertheilchen. Die Bewegung jedes Theilchens auf dem Strahle ist demnach so beschaffen, dass: 1. Die mittlere lebendige Kraft seiner Bewegung nach irgend einer zum Strahle senkrechten Richtung constant und unabhängig von dieser Richtung ist; 2. das Theilchen keine fortschreitende Bewegung hat und 3. die mittlere Flächengeschwindigkeit seiner Bewegung gleich Null ist.

Da somit das Theilchen eine rein periodische Bewegung hat, so werden dessen rechtwinkelige Coordinaten x und y von der Form

$$x = Sa \sin 2\pi nt, \ y = Sb \sin(2\pi nt + \varepsilon)$$

vorausgesetzt werden können, wodurch die Bewegung in ihre homogenen Componenten aufgelöst erscheint und a, b, ε, n die Elemente einer dieser Componenten sind. Berechnet man hiermit die mittlere lebendige Kraft bezüglich einer Richtung, die mit x den Winkel φ einschliesst, nach der Formel

$$\frac{1}{T}\int_0^T \left(\frac{dx}{dt}\cos\varphi + \frac{dy}{dt}\sin\varphi\right)^2 dt,$$

T hinreichend gross vorausgesetzt, so folgen aus der erstgenannten Bedingung, die bei der Bewegung des Theilchens zu erfüllen ist,

die beiden ersten der Gleichungen[1]); die dritte Bedingung lautet:

$$\frac{1}{2T}\int_0^T\left(y\frac{dx}{dt}-x\frac{dy}{dt}\right)dt=0$$

woraus weiter folgt

$$Snab \sin\varepsilon = 0.$$

Ist N der Mittelwerth aller Schwingungszahlen und setzt man $n = N+\nu$, so lautet die Gleichung auch

$$N\,Sab \sin\varepsilon + S\nu ab \sin\varepsilon = 0,$$

wobei $S\nu = 0$ ist. Ist nun der Strahl nahe homogen, so sind die ν äusserst klein gegen N, es wird der grösste Werth von ν einige Tausend Schwingungen betragen, während N beiläufig den Werth 500 Billionen hat. Demnach ist das zweite Glied gegen das erste zu vernachlässigen, und wir erhalten die dritte der Gleichungen[1]). Diese Gleichung zeigt sich demnach nur als angenähert richtig, sie ist um so genauer erfüllt, je homogener der Lichtstrahl ist, wie dies auch aus der Ableitung ersichtlich wird, die ich in der oben citirten Arbeit gegeben habe.

4. In einer Abhandlung von Stefan: „Ein Versuch über die Natur des unpolarisirten Lichtes und die Doppelbrechung des Quarzes in der Richtung seiner optischen Axe[2]“ wird gesagt, dass sich meine Ansicht über die Natur des unpolarisirten Lichtes wegen der nothwendigen Voraussetzungen über die Polarisationsweisen der homogenen Componenten gegen jeden Versuch sichert und dadurch unwahrscheinlich wird. Dagegen ist jedoch zu bemerken, dass die Fresnel'sche Annahme und die meinige, was die Bewegung eines Äthertheilchens des unpolarisirten Strahles anbelangt, identisch sind. Eine und dieselbe Bewegung wird nur auf verschiedene Weise aufgefasst, bei Fresnel als eine elliptische Bewegung von bestimmter Schwingungsdauer, deren

[1] Für nicht isotrope selbstleuchtende Körper würden diese Gleichungen, wie ihre Ableitung zeigt, nicht mehr nothwendiger Weise Geltung haben. Ein glühender krystallisirter Körper könnte theilweise polarisirtes Licht ausstrahlen, wie dies in der That von Kirchhof für den Turmalin nachgewiesen wurde. Pogg. Ann. CIX, S. 275.

[2] Sitzb. der Wiener Akad. Bd. L, 1864.

Elemente sich mit der Zeit ändern, bei mir als eine durch Zusammensetzung homogener Componenten von verschiedener Schwingungsdauer entstandene Bewegung; wie sich ja auch die gestörte Planetenbewegung als elliptische Bewegung mit veränderlichen Elementen oder als zusammengesetzt aus einer Reihe epicyklischer Bewegungen darstellen lässt. Wenn daher irgend welche Versuche im Stande sind, die Art und Weise zu bestimmen, wie die Elemente der elliptischen Bahn des Äthertheilchens im Sinne von Fresnel sich ändern, so sind damit auch die homogenen Componenten bestimmt, in welche ich mir die Bewegung aufgelöst denke.

Weiter heisst es in derselben Abhandlung an einer anderen Stelle, „dass mit dem Leugnen eines homogenen unpolarisirten Lichtes doch nur gemeint werden kann, dass Wechsel in den Schwingungsrichtungen in einem Strahle erst in so grossen Zeiträumen eintreten, dass das Auge dieselben zu erkennen vermag. Nehmen wir aber an, dieser Wechsel finde rascher statt, so befinden wir uns wieder auf dem ursprünglichen Standpunkte“ (dem Fresnel'schen). Nun ist es für die Frage nach der Homogeneität nach meiner Auffassung allerdings gleichgiltig, ob die Wechsel in der Schwingungsrichtung langsam oder schnell erfolgen, es wird nur im letzteren Falle das Licht weniger homogen sein, im ersteren mehr und vielleicht so sehr, dass man praktisch dasselbe als homogen betrachten darf. Aber eben desshalb, und weil es sich doch nur um den objectiven Vorgang handelt, wird theoretisch auch im letzteren Falle die Bewegung nicht absolut homogen genannt werden können. Die Beschaffenheit des Sehorganes kommt bei der Definition des homogenen Lichtes nicht weiter in Betracht; würde für dasselbe die Dauer des Lichteindruckes etwa gleich sein der Dauer einer Lichtschwingung, so würde es für uns überhaupt kein unpolarisirtes Licht geben.

5. Bleibt man bei der Fresnel'schen Darstellung der unpolarisirten Bewegung eines Äthertheilchens durch eine sich ändernde elliptische Bewegung von bestimmter Schwingungsdauer, so können noch über die Art und Weise, wie sich die Elemente der Bahn ändern, verschiedene Annahmen gemacht werden. Man kann sich vorstellen, dass alle Änderungen con-

tinuirlich vor sich gehen, oder dass alle Änderungen plötzlich und sprungweise erfolgen, oder endlich, dass sowohl continuirliche als auch sprungweise Änderungen der Elemente vorkommen.

Die zweite dieser Annahmen scheint diejenige zu sein, welche ziemlich allgemein als genügend erachtet wird, um auch mit absolut homogenem Lichte den unpolarisirten Zustand, oder umgekehrt, in Einklang zu bringen. Man käme so zur folgenden Construction einer unpolarisirten absolut homogenen Bewegung: Ein Theilchen vollführt eine grosse Zahl von Umläufen, etwa einige Tausend, in einer bestimmten Ellipse, um sodann plötzlich in einer anderen Ellipse, die den Dimensionen und der Lage nach von der ersteren um endliche Grössen verschieden ist, wieder eine grosse Zahl von Umläufen zu vollführen, hierauf wieder in eine andere Bahn einzulenken u. s. f.

In der „Etude sur la constitution de la lumière non polarisée et de la lumière partiellement polarisée[1]" beschäftigt sich Verdet eingehend, mit dem Gegenstande, und gelangt schliesslich in der That zu der eben besprochenen Annahme, die der Hauptsache nach Airy zuzuschreiben ist. Nachdem Verdet die Theorie der Dove'schen Experimente der Nachahmung unpolarisirten Lichtes gegeben, heisst es nämlich: „Ces developpements conduisant à une conséquence curieuse que M. Airy a sommairement indiquée sans la démontrer en détail, c'est que les changements qu'éprouvent dans la lumière naturelle la forme et l'orientation des ellipses de vibration ne peuvent être supposés continus, si la lumière est absolument homogène", und weiter: „L'homogénéité absolue de la lumière n'est donc compatible qu'avec des changements tout à fait brusques et discontinus". Hiemit, glaubt Verdet, sei die Schwierigkeit behoben und meine „théorie aussi paradoxal" werde überflüssig.

Gegen die Annahme plötzlicher Änderungen in den Bahncurven lassen sich zunächst im Allgemeinen zwei Bedenken erheben. Einmal wäre einzuwenden, dass plötzliche Richtungsänderungen bei der Bewegung eines materiellen Punktes nicht vorkommen können, unvereinbar sind mit der Trägheit desselben;

---

[1] Annales scientifiques de l'école normal supérieure, T. II, p. 219, 1865.

allein dies wäre nicht wesentlich. Es wäre immer denkbar, dass der Übergang von einer Bahnellipse zur nächstfolgenden in einer Zeit vollendet wird, die ein sehr kleiner Theil der Schwingungsdauer ist, und eine derartige Bewegung würde einer discontinuirlichen beliebig nahe gebracht und für letztere ohne merkliche Änderung des Effektes gesetzt werden können.

Ein gewichtigeres Bedenken ergibt sich, wenn man den Leuchtprocess der Körper in Erwägung zieht. Die Bewegung des Äthers in dem Lichtstrahle wird herrührend zu denken sein von den Bewegungen im Inneren eines Volumelementes des leuchtenden Körpers, von solcher Grösse, dass in demselben schon eine sehr beträchtliche Zahl von Atomen Platz findet, und wenn selbst in den Bewegungen derselben plötzliche Änderungen stattfinden sollten, so ist doch, wegen der unregelmässigen Aufeinanderfolge der Bewegungsänderungen innerhalb des Volumelementes, gleiches nicht anzunehmen für die Bewegung des Äthertheilchens, zu deren Bestimmung alle diese Bewegungen der gleichzeitig im Elemente vorhandenen Atome in gewisser Weise zu combiniren sein werden. Nur in sehr verdünnten Gasen, für welche das genannte Volumelement gleichzeitig immer nur einige wenige Theilchen enthält, wäre vielleicht die Annahme nahezu plötzlicher Änderungen in dem ausgestrahlten Lichte gestattet.

Gibt man also mit Airy, Verdet und Anderen wenigstens schon so viel zu, dass homogenes und unpolarisirtes Licht nur mit discontinuirlichen Änderungen der Bahnelemente vereinbar sei, so kommt man zu dem weiteren Schluss, dass solches Licht nur sehr selten zu beobachten sein wird.

6. Überlegungen über den Einfluss des Leuchtprocesses auf die Bewegungsform des Äthers im Lichtstrahle haben Mach[1] zu der Erklärung veranlasst, sich meiner Vorstellung über das Wesen des unpolarisirten Lichtes als einer solchen anzuschliessen, durch welche die eigentlichen physikalischen Vorgänge wahrscheinlich besser gedeckt werden, indem der Leuchtprocess doch nur continuirliche Änderungen der Bahnelemente bedingen dürfte. Es ist

---

[2] March und Rosicky, über eine neue Form der Fresnel-Arago'schen Interferenzversuche mit polarisirtem Licht, Sitzb. der Wiener Akad., Bd. LXXII, 1875.

jedoch hieran die Bemerkung zu knüpfen, dass das Wesentliche meiner Vorstellung ja nicht in der Annahme continuirlicher Änderungen beruht oder nur mit solchen vereinbar sei. Meine Auffassung oder eigentlich meine Behauptung geht vielmehr dahin, dass, so lange die Bewegung des Äthertheilchens die Beschaffenheit hat, eine weitere Zerlegung in homogene Componenten von verschiedener Schwingungsdauer zuzulassen, das Licht nicht homogen sei. Eine solche Zerlegung ist aber ebenso gut bei discontinuirlichen wie bei continuirlichen Änderungen der Bahnelemente möglich; durch die von Airy herrührende und von Verdet adoptirte Annahme, wird überhaupt meine Vorstellung über den fraglichen Gegenstand gar nicht tangirt.

Eine beiläufige Überlegung könnte vielleicht zu der Vermuthung Anlass geben, dass jenen Componenten einer discontinuirlichen Bewegung, deren Schwingungszahlen verschieden sind von der Schwingungszahl der elliptischen oder geradlinigen Bewegung, die man sich sprungweise geändert denkt, verschwindend kleine Intensitäten zukommen und demgemäss die discontinuirliche Bewegung, wenn nicht theoretisch, so doch practisch als homogen zu betrachten wäre. Man überzeugt sich jedoch durch die Rechnung leicht vom Gegentheile.

Nehmen wir z. B. eine geradlinige Schwingung an, deren Schwingungszahl n und deren Amplitude a sei. Immer nach ν Schwingungen soll die Schwingungsrichtung sich plötzlich um einen rechten Winkel ändern und zwar so, dass wenn die x-Axe als anfängliche Schwingungsrichtung angenommen und die entsprechende Excursion zur Zeit t durch

$$x = \varphi \sin 2\pi n t$$

ausgedrückt wird, φ die folgenden Werthe annimmt:

von	$t = 0$	bis	$t = \nu\tau$,	$\varphi = a$,
„	$t = \nu\tau$	„	$t = 2\nu\tau$,	$\varphi = 0$,
„	$t = 2\nu\tau$	„	$t = 3\nu\tau$,	$\varphi = -a$,
„	$t = 3\nu\tau$	„	$t = 4\nu\tau$,	$\varphi = 0$,
„	$t = 4\nu\tau$	„	$t = 5\nu\tau$,	$\varphi = 0$,
„	$t = 5\nu\tau$	„	$t = 6\nu\tau$,	$\varphi = -a$,
„	$t = 6\nu\tau$	„	$t = 7\nu\tau$,	$\varphi = 0$,
„	$t = 7\nu\tau$	„	$t = 8\nu\tau$,	$\varphi = a$ u. s. f.,

wobei mit τ die Schwingungsdauer bezeichnet wurde. Setzen wir $4\nu\tau = \vartheta$ und

$$\varphi = \frac{1}{2} b_0 + \sum b_i \cos \frac{i\pi}{\vartheta} t,$$

so erhalten wir

$$b_0 = 0, \quad b_i = \frac{2a}{\pi i} A_i,$$

$$A_i = \sin \frac{\pi i}{4} + \sin 2 \frac{\pi i}{4} - \sin 3 \frac{\pi i}{4},$$

und hiemit

$$x = \frac{a}{\pi} \sum_{i=1}^{i=\infty} \frac{A_i}{i} [\sin 2\pi (n + \frac{i}{2\vartheta}) t + \sin 2\pi (n - \frac{i}{2\vartheta}) t].$$

Fassen wir blos die nach x gerichteten Schwingungen in's Auge, so erhalten wir Componenten, deren Schwingungszahlen um ganze Vielfache von $\frac{1}{2\vartheta}$ grösser oder kleiner sind als die Schwingungszahl n der sprungweise sich ändernden Schwingung. Die Intensitäten nehmen wohl schliesslich mit i ab und für gewisse Werthe von i verschwinden die A_i, aber allgemein sind sie nicht verschwindend klein. Setzen wir i der Reihe nach gleich 1, 2, 3, 4, so erhalten die A_i die Werthe

$$1, \ 2, \ -1, \ 0.$$

Nehmen wir $n = 500.10^{12}$ und für 8ν der Reihe nach

$$500.10^3, \ 500.10^2, \ 500.10,$$

so würden sich in diesen Fällen für $\frac{1}{2\vartheta}$ die Zahlen ergeben

$$10^9, \ 10^{10}, \ 10^{11}.$$

Im letzteren Falle würden also die homogenen Componenten, für welche $i = 1$ und $i = 2$ ist, um 100000 Millionen Schwingungen in der Secunde differiren und im Spectrum etwa um $^1/_5$ des Abstandes der beiden gelben Natriumlinien voneinander entfernt sein.

Wenn man demnach bei continuirlichen Änderungen der Bahnelemente zugesteht, dass die Bewegung nicht homogen sei, oder dass eine derartige Bewegung unvereinbar sei mit der absoluten Homogeneität des Lichtes, so erscheint es inconsequent,

bei discontinuirlichen Änderungen diese Homogeneität aufrecht erhalten zu wollen. Man kann nur entweder für unpolarisirtes Licht die Möglichkeit der Homogeneität leugnen, wie ich es thue, oder aber dieselbe behaupten und zwar unabhängig von der specielleren Bewegungsart des Äthertheilchens.

7. Vollführt ein tönender Körper Schwingungen von bestimmter Schwingungsdauer, ändern sich aber die Amplituden derselben innerhalb entsprechend kleiner Zeitabschnitte continuirlich oder auch sprungweise, so wird Niemand erwarten, einen einfachen Ton zu hören. Durch das Ohr oder durch geeignete Resonatoren wird subjectiv wie objectiv die Bewegung in ihre einfachen Componenten zerlegt. Im Beugungsgitter und im Prisma besitzen wir Hilfsmittel, durch welche auch für Licht die Zerlegung in die einfachen oder homogenen Componenten erfolgt. Diejenigen nun, welche der Ansicht sind, dass unpolarisirtes Licht homogen d. h. nicht weiter zerlegbar sei (die also den Begriff der Homogeneität auch nothwendiger Weise anders fassen als oben geschehen, nicht mehr eine im Allgemeinen elliptische Bewegung mit unveränderlichen Elementen ausschliesslich als homogen bezeichnen), müssen nun annehmen, dass die genannten Hilfsmittel, die homogenen Componenten, in die man sich irgend eine complicirte Lichtbewegung, wie sie etwa bei weissem Lichte vorliegt, immer zerlegt d e n k e n kann, nur bis zu einem gewissen Grade w i r k l i c h voneinander zu trennen vermögen, nämlich nur insolange, als die Schwingungszahlen nicht sehr nahe liegen; eine Annahme, die, näher betrachtet, eigenthümliche Schwierigkeiten zur Folge hat.

Geht die Lichtbewegung in einem dispersionlosen Mittel vor sich, dann wird sich eine beliebige transversale Bewegung eines Äthertheilchens unverändert auf die folgenden Theilchen des Strahles übertragen, an allen Stellen derselben werden (abgesehen von der Abnahme der Dimensionen infolge der Ausbreitung des Lichtes) identische Bewegungen stattfinden, die nur in der Phase differiren. Will man nun die Frage beantworten, ob zwei Punkte des Strahles angegeben werden können, deren Bewegungen übereinander gelegt, sich dauernd zu vernichten im Stande sind, so ist es am zweckmässigsten, diese Bewegungen zunächst in ihre homogenen Componenten aufgelöst zu d e n k e n,

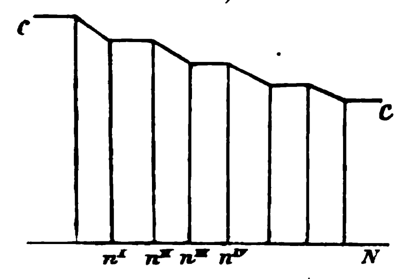
was ja nach dem Vorhergehenden immer statthaft ist, welche Vorstellung man sich im Übrigen von diesen Bewegungen bilden mag. Die Entfernung der beiden Punkte des Strahles wird immer so gewählt werden können, dass eine Componente von bestimmter Schwingungszahl n der Bewegung des einen Punktes, durch die gleiche Componente des zweiten Punktes dauernd vernichtet wird, und zwar tritt dies ein, wenn die Entfernung gleich

$$\frac{2k+1}{2}\frac{c}{n}$$

gewählt wird, wo c die Lichtgeschwindigkeit und k eine beliebige ganze Zahl ist. Aber irgend zwei andere Componenten von der Schwingungszahl n' können sich alsdann, obwohl ihre Bahnen zusammenfallen, nicht vernichten, es müsste vielmehr die Distanz der Punkte, deren Bewegungen man combinirt, eine andere sein. Hieraus ist sofort ersichtlich, dass, wenn die betrachtete Lichtbewegung, wie sie auch sonst beschaffen sein mag, durch ein Beugungsgitter analysirt wird, für jede der homogenen Componenten das Helligkeitsmaximum für einen anderen Beugungswinkel eintritt, in allen Fällen also ein Spectrum erzeugt wird, in welchem die Helligkeitsmaxima der homogenen Componenten nebeneinander gelagert erscheinen. Ein Beugungsgitter besorgt demnach thatsächlich die Trennung der homogenen Componenten, wie klein auch die Differenzen ihrer Schwingungszahlen sein mögen, und für dieses haben daher die homogenen Componenten in allen Fällen eine physikalische und nicht blos eine kynematische Bedeutung.

Geht die Lichtbewegung in ein mit Dispersion behaftetes Mittel über, so wird sich dieselbe nicht mehr unverändert von einem Theilchen auf das folgende übertragen, die Bewegungscomponenten von längerer Periode werden denen von kürzerer voraneilen. Wollte man nun annehmen, dieses Verhalten habe nur Giltigkeit, insolange die Differenzen der Schwingungszahlen grösser sind als gewisse relativ kleine Zahlen, dass für bestimmte sehr nahe liegende Schwingungszahlen hingegen die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten constant bleiben, so würde eine solche Annahme allerdings experimentell schwer zu widerlegen sein, da die genannten Differenzen so klein vorausgesetzt werden

können, dass auch das kräftigste Spectroskop nicht im Stande wäre, eine Entscheidung herbeizuführen. Für die Curve $c = f(n)$ würde eine Form, wie sie in nebenstehender Figur angedeutet



ist, anzunehmen sein; die zwischen den Ordinaten von $n' n''$, $n''' n''''$ u. s. w. liegenden Curvenstücke wären parallel der Abscissenaxe N und die Differenzen $n''—n'$, $n^{IV}—n'''$: . . würden einige tausend Schwingungen in der Secunde betragen können. Allein einer derartigen Ansicht gegenüber würde die im Art. 3 citirte Stefan'sche Bemerkung volle Berechtigung finden, dass sie nämlich unwahrscheinlich ist, und überdies kann noch hinzugefügt werden, dass sie auch jeder theoretischen Basis entbehrt, daher willkürlich ist, schwer bestimmt gefasst werden kann, und kein Analogon hat in der gegenseitigen Abhängigkeit von Grössen in anderen physikalischen Disciplinen. Eine Grösse y nämlich, deren Veränderlichkeit experimentell nach Massgabe einer anderen Grösse x bestimmt ist für Werthe von x, die um endliche Intervalle auseinander liegen, wird als eine Function von x angenommen, die auch für beliebige kleine Änderungen von x, die eine experimentelle Bestätigung nicht mehr zulassen, eine Änderung ihres Werthes erleidet, und nirgends zeigten sich die Consequenzen dieser Annahme im Widerspruch mit der Erfahrung.

Wenn man eine unpolarisirte Bewegung als veränderliche elliptische Bewegung auffasst, so liegt die folgende Schlussweise nahe, die, allerdings nur scheinbar, zu keiner Auflösung der Bewegung in ihre homogenen Componenten durch das dispergirende Mittel führt. Man denke sich eine elliptisch polarisirte Schwingung in das dispergirende isotrope Mittel hinein fortgepflanzt. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt nur ab von der Schwingungsdauer, nicht aber von der Orientirung der elliptischen Bahn und ihren Dimensionen. Ändert sich daher Lage und Form der elliptischen Bahn allmälig oder sprungweise, während die Schwingungsdauer constant bleibt, so wird für jede neue Bahncurve auch die gleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit vorhanden sein und daher pflanzt sich die einfallende unpolari-

sirte Bewegung in dem dispergirenden Mittel unverändert, wie in einem dispersionslosen Mittel fort.

Gegen diese Schlussweise ist einzuwenden, dass die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Schwingungsdauer allein nur verbürgt ist für eine unveränderliche polarisirte Schwingung, nicht aber für eine veränderliche. Thatsächlich heterogenes Licht kann ja auch als eine veränderliche elliptische Bewegung von bestimmter Schwingungsdauer aufgefasst werden, es ist nur die Periode der Änderungen hinreichend klein anzunehmen. Man müsste also behaupten, dass die dispergirende Wirkung des Mittels nur einer sehr kleinen Periode der Änderungen der Bahnellipse gegenüber vorhanden ist, hingegen aufhört, wenn diese Periode eine gewisse Grösse erreicht. Eine solche Behauptung würde aber, wie schon erwähnt, ganz willkürlich und unbestimmt sein und weder experimentell noch theoretisch gestützt werden können.

Wenn man annimmt, dass der Grund der Dispersion in einem Mitschwingen der ponderablen Atome oder Moleküle liege, so muss man auch zugeben, dass die ponderablen Atome nur relativ langsam einer Änderung der Schwingungsweise des Äthers folgen werden, um sich schliesslich in ihren Bewegungen der neuen Schwingungsweise anzupassen. Lenkt demnach eine elliptische Schwingung des Äthers z. B. plötzlich in eine neue Bahn ein, so werden die neuen Schwingungen in einem Mittel vor sich gehen, dessen Zustand veränderlich ist und zwar insolange, bis die ponderablen Atome jene Bewegungen angenommen haben, die der neuen Schwingungsweise des Äthers entspricht. Während dieses Überganges der ponderablen Atome von einer Bewegungsform in die neue wird nun auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der geänderten Ätherbewegung veränderlich sein; bei spectraler Auflösung wird das Spaltenbild während dieser Zeit eine kleine Verschiebung erfahren, die sich bei jedem neuen Wechsel der Bahnellipse wiederholt und, wenn diese Wechsel hinreichend rasch erfolgen, zum Entstehen eines Spectralstreifens von gewisser Ausdehnung Veranlassung gibt.

Inwieferne die Vorstellung von der Bewegung innerhalb des Spectralstreifens, zu der man durch diese Betrachtungen gelangt, bezüglich des schliesslichen Effectes identisch ist mit jener, die

sich ergeben würde, wenn man sich die einfallende Bewegung gleich von vornherein in ihre homogenen Componenten aufgelöst denkt, soll hier nicht näher untersucht werden.

Es genüge gezeigt zu haben, dass eine irgendwie veränderliche elliptische Ätherbewegung von bestimmter Schwingungsdauer in keinem Falle das Verhalten wirklich homogenen Lichtes aufweisen könne.

8. Durch die bisherigen Auseinandersetzungen dürfte dargethan sein, dass meine Annahme über die Natur des unpolarisirten und theilweise polarisirten Lichtes, die ich in der eingangs citirten Abhandlung näher begründet habe, nicht nur eine zulässige, sondern vielmehr eine nothwendige Annahme ist. Das Wesentliche derselben lässt sich in die beiden folgenden Sätze zusammenfassen:

a) In einem absolut homogenen Lichtstrahle bewegen sich die Äthertheilchen im Allgemeinen in Ellipsen, deren Elemente unveränderlich mit der Zeit sind.

b) Unpolarisirtes oder theilweise polarisirtes Licht, sowie regelmässig polarisirtes Licht, das aus ersterem durch Doppelbrechung oder Reflexion erhalten wird, ist stets heterogen, d. h., es liefert ein Spectrum von bestimmter Ausdehnung je nach dem Grade seiner Heterogeneität.

Bezüglich des ersten dieser beiden Sätze, der nichts weiter enthält als die Definition der allgemeinsten Schwingungsbewegung, die als homogen bezeichnet wird (vergl. Art. 1), ist zwar behauptet worden, dass es sinnlos[1] wäre, sich einen homogenen Strahl als von unveränderlicher Polarisationsart vorzustellen; denn, wird gefragt, welche Polarisationsart sollte das sein? Ich kann aber in dieser Vorstellung ebenso wenig eine Sinnlosigkeit entdecken, wie etwa in der Hypothese, dass ein materieller Punkt in Folge seiner Trägheit allein, eine gleichförmig geradlinige Bewegung hat. Auch hier könnte man fragen: welche gleichförmig geradlinige Bewegung sollte das sein?

---

[1] Vergl. Mach u. Rosicki a. a. O., S. 15 des Separatabdruckes.

Im zweiten Satze dürfte deutlich genug der sehr wesentliche Unterschied hervortreten, der zwischen meiner Erklärung der Natur des unpolarisirten homogenen Lichtes und der von anderer Seite versuchten besteht, ein Unterschied, der nicht blos die rein kynematische Auffassung der fraglichen Bewegung oder ihre Herleitung aus dem Leuchtprocesse, sondern geradezu das physikalische Verhalten derselben betrifft. Und wenn ich im Vorhergehenden etwas ausführlicher und theilweise durch naheliegende Betrachtungen die Einwendungen gegen meine Erklärung zu wiederlegen suchte, so geschah dies aus dem Grunde, weil ich eine Discussion darüber, ob meine Vorstellung die richtige sei, keineswegs für unnöthig[1] halte. Es gibt gewisse Fragen, deren Beantwortung sehr verschieden ausfällt, jenachdem man die eine oder die andere Vorstellung festhält.

9. Um dieses an einem Beispiele zu erläutern, will ich an eine Stelle der Abhandlung von E. Wiedemann: Untersuchungen über die Natur der Spectra[2] erinnern. Aus den Versuchen von Fizeau und Foucault, sowie aus denen von J. J. Müller über Interferenzen bei sehr grossen Gangunterschieden, die ergeben haben, dass bei Natriumlicht Interferenzen, die einer Wegdifferenz von mehr als 50.000 Wellenlängen entsprachen, nicht mehr zu sehen waren[3], wird geschlossen, dass beim Natrium die Schwingungen durchschnittlich höchstens während der Zeit von 50.000 Schwingungen regelmässig bleiben. Diese Zeit wird angesehen als der Mittelwerth der Zeit, die zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen verfliesst und so eine Methode entwickelt, die gestatten würde, aus Messungen über sehr hohe Interferenzen einen Werth für die mittlere Weglänge abzuleiten. Weiter heisst es dann: „Diese Untersuchung zeigt zugleich, dass wir das Verschwinden der Interferenzen nicht in allen Fällen als von einer Verbreiterung der Spectrallinien herrührend aufzufassen haben".

---

[1] Vergl. Mach und Rosicky, a. a. O. Seite 15.

[2] Wiedemann Annalen, Bd. V, S. 503.

[3] Mascart hat mit Natriumlicht noch vollkommen scharfe Interferenzen bei einem Gangunterschiede von 101.828 Wellenlängen erhalten. Siehe Ketteler astronomische Undulationstheorie, Bonn, P. Neusser 1873, S. 186.

Hiemit wird also gesagt, dass das fragliche Licht homogen sei und dass bei diesem Lichte durchschnittlich nach 50000 Schwingungen eine plötzliche Änderung in der Bahn der Ätherteilchen eintrete. In der That könnten dann zwei derartige Strahlen bei den angegebenen Gangunterschieden nicht mehr Interferenzen zeigen.

Nach meiner Ansicht über das Verhalten des ausgestrahlten Lichtes wäre aber ein derartiger Schluss nicht gestattet. — Der Wechsel in der Schwingungsbahn bedingt eine weitere spectrale Auflösbarkeit des Lichtes, da dasselbe nicht homogen ist (was schon daraus zu folgern wäre, weil es unpolarisirt ist) und die Interferenzen müssten bei hinreichender Dispersion wieder zum Vorschein kommen. Ein Schluss aus dem Verschwinden der Interferenzen auf die mittlere Weglänge wäre unmöglich.

Übrigens scheint mir die Zeit zwischen zwei Zusammenstössen direct nicht massgebend für die Beschaffenheit des von einem Gase ausgestrahlten Lichtes, diese muss vielmehr aus den Bewegungsvorgängen im Innern eines Volumelementes erschlossen werden. Dies soll Aufgabe der nächstfolgenden Betrachtungen sein.

Bemerkung über lineare Transformationen.

Von **S. Kantor**, d. Z. in Paris.

Wenn man die Punkte einer Ebene durch eine lineare Transformation in dieselbe Ebene überträgt, so kann man, indem der Transformirte eines Punktes neuerdings transformirt wird, Ketten von Punkten in der Ebene unterscheiden, in denen jeder Punkt dem vorhergehenden entspricht. Diese Ketten enthalten im Allgemeinen unendlich viele Punkte und können nun Bedingungen unterworfen werden.

Die nächstliegende Bedingung ist, dass sich die Kette schliessen soll. Geschieht dies nur für einen Punkt der Ebene, so geschieht es für alle, die Transformation ist cyclisch. Jeder der drei Doppelpunkte trägt ein cyclisches Strahlbüschel. Fallen zwei Doppelpunkte in einen zusammen, so muss in diesem die Projectivität in eine Identität übergehen.

Eine andere Bedingung ist, dass die $n_1, n_2, \ldots n_\rho$ten Transformirten eines Punktes p auf einer Curve s-ter Ordnung durch p selbst liegen sollen, $\rho + 1 > \frac{1}{2} s (s + 3)$.

Wir nehmen im Folgenden die drei Doppelpunkte als verschieden an und ihr Dreieck zum Coordinatendreieck. Dann ist die Collineation gegeben durch

$$x_1' : x_2' : x_3' = \lambda x_1 : \mu x_2 : \nu x_3.$$

Die n_1-te Transformirte von (x_1, x_2, x_3) ist $(\lambda^{n_1} x_1, \mu^{n_1} x_2, \nu^{n_1} x_3)$. Ist die Gleichung der C_s

$$a_1 x_1^s + a_2 x_2^s + a_3 x_3^s + \ldots . + k x_1^i x_2^j x_3^{s-i-j} + \ldots . = 0,$$

so soll die Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & \dots & 1 & \dots\dots \\ \lambda^{n_1 s} & \mu^{n_1 s} & \nu^{n_1 s} & \dots & \lambda^{n_1 i}\,\mu^{n_1 j}\,\nu^{n_1(s-i-j)} & \dots \\ \lambda^{n_2 s} & \mu^{n_2 s} & \nu^{n_2 s} & \dots & \lambda^{n_2 i}\,\mu^{n_2 j}\,\nu^{n_2(s-i-j)} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \end{vmatrix} \quad 1)$$

gleich Null sein, wodurch zwischen λ, μ, ν eine Abhängigkeit constituirt wird. Das Fehlen der Coordinaten zeigt, dass, wenn die Bedingung nur für einen Punkt der Ebene erfüllt ist, sie es für alle ist. Dann kommt jedem Punkte ein C_s zu, es gibt deren ∞^2.

Wird $n_i = in_1$, so haben die zu p und p_{n_1} gehörigen $C_s\rho$ Punkte gemeinsam, sind also identisch. Dann liegen alle in-ten Transformirten von p, wo i eine beliebige ganze Zahl, auf der C_s von p. Diese Transformation ist besonders interessant, weil in ihr ein System von Curven (C_s) auftritt, für welche die Collineation cyclisch ist, ohne desshalb für ihre Punkte cyclisch zu sein.

Wenn die C_s eine Gerade ist, so kann man die Determinante

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \lambda^{n_1} & \mu^{n_1} & \nu^{n_1} \\ \lambda^{n_2} & \mu^{n_2} & \nu^{n_2} \end{vmatrix} \quad 2)$$

durch Absonderungen der Factoren $\lambda - \mu$, $\mu - \nu$, $\nu - \lambda$ auf die folgende explicite Form bringen, in der $\lambda = 1$ gesetzt wurde,

$$\begin{aligned} &\nu^{n_1-1}[\nu^{\delta-1} S_{n_1-1} + \nu^{\delta-2} S_{n_1} + \dots S_{n_2-2}] + \\ &+ \nu^{n_1-2}\mu[\nu^{\delta-1} S_{n_1-2} + \nu^{\delta-2} S_{n_1-1} + \dots + S_{n_2-3}] + \\ &\dots\dots\dots\dots \\ &+ \mu_{n_1-1}[\nu^{\delta-1} + \nu^{\delta-2} S_1 + \dots + S_{\delta-1}]. \end{aligned}$$

Für $n_2 = 2n_1 = 2n$ bekommt die Determinante 2), wenn man auch hier $\lambda = 1$ macht, den Werth

$$\mu^{n_1}\nu^{2n_1} - \nu^{n_1}\mu^{2n_1} + (\nu^{n_1} - \nu^{2n_1}) + (\mu^{2n_1} - \mu^{n_1})$$

oder

$$(\mu^n-1)(\nu^n-1)(\mu^n-\nu^n).$$

Es muss entweder $\frac{\mu}{\nu}=\varepsilon_n$, oder $\mu=\varepsilon_n$ oder $\nu=\varepsilon_n$ sein, wo ε_n eine n-te Wurzel von 1 ist. Mit anderen Worten: es muss einer der drei Doppelpunkte ein cyclisch-projectives Strahlbüschel tragen, dessen Cyclen eine Anzahl von Strahlen enthalten, die entweder n oder ein Factor von n ist. Diese Strahlen sind dann die Geraden C_s.

Auch geometrisch ist das evident. Die Gerade, welche p mit p_n und p_{2n} verbindet, entspricht in der Collineation der Geraden, welche p_1 mit p_{n+1} und p_{2n+1} verbindet u. s. w., muss also ihre eigene n-te Transformirte sein. Die Transformation muss entweder cyclisch für die Geraden, daher auch cyclisch für die Punkte sein, oder es muss der erwähnte Umstand eintreten.

Soll C_s ein Kegelschnitt sein, und $n_1=1$, $n_2=2$, so entspricht der Kegelschnitt sich selbst. Die Doppelpunkte der auf ihm erscheinenden projectiven Punktreihen sind nothwendig Doppelpunkte der Collineation. Er kann überdies die Doppelgeraden in keinem anderen Punkte schneiden, muss also zwei Seiten des Dreieckes in ihren Endpunkten berühren. Man hat so eine Schaar sich doppelt berührender und selbst entsprechender Kegelschnitte.

Um eine Collineation mit einer solchen Schaar zu erhalten, wenn das Doppeldreieck gegeben ist, braucht man nur einen Punkt p einem beliebigen Punkte des durch ihn gehenden Kegelschnittes der Schaar entsprechen zu lassen. Es gibt auch Collineationen mit drei Schaaren sich selbst entsprechender Kegelschnitte, die Collineation ist dann cyclisch mit dreipunktigen Cyclen.

Wenn aber die Collineation einen Kegelschnitt mit seinem n-ten Transformirten indentisch macht, so werden auf ihm ebenfalls zwei projective Punktreihen erscheinen; er muss also ebenfalls zu einer jener Schaaren gehören. Die Kegelschnitte einer solchen Schaar theilen sich selbst in Cyclen von je n Kegelschnitten, wobei die aus n zusammenfallenden Kegelschnitten bestehenden Gruppen die doppelte Berührungs-

sehne und das gemeinsame Tangentenpaar sind. Einem Punkt p mit den Coordinaten ξ_1, ξ_2, ξ_3 muss man einen Punkt eines Kegelschnittes

$$x_3^2 - \frac{\xi_3^2}{\xi_1 \xi_2} \varepsilon_n \, x_1 \, x_2 = 0$$

entsprechen machen, wo ε_n eine n-te Wurzel der Einheit bedeutet.

Aus 2) erkennt man, dass die Curve

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \left(\frac{\xi_1}{a_1}\right)^{n_1} & \left(\frac{\xi_2}{a_2}\right)^{n_1} & \left(\frac{\xi_3}{a_3}\right)^{n_1} \\ \left(\frac{\xi_1}{a_1}\right)^{n_2} & \left(\frac{\xi_2}{a_2}\right)^{n_2} & \left(\frac{\xi_3}{a_3}\right)^{n_2} \end{vmatrix} = 0$$

der Ort jener Punkte ist, welche man bei gegebenen Doppelpunkten einem festen Punkte (a_1, a_2, a_3) entsprechen machen kann, um eine Collineation zu bestimmen, in der p, p^{n_1}, p^{n_2} allineirt sind. Diese Curve ist von der Ordnung $n_1 + n_2 - 3$, da ad_1, ad_2, ad_3 [d_i Doppelpunkt] sich absondern. Sie hat in d_i einen n_1—3-fachen Punkt, wenn $n_2 > n_1$.

Analog kann man im Raume vorgehen und der Collineation die Bedingung auferlegen, dass sie einen Punkt des Raumes mit seinen n_1, n_2 .... n_ρ-ten Transformirten auf irgend eine Fläche s-ten Grades (welche übrigens selbst Bedingungen unterworfen sein kann) vereinigen soll. Man erhält dann eine zu 1) analoge Determinante. Für $n_i = in_1$ hat man wieder eine Reihe unendlich vieler gleichweit abstehender Punkte auf der Fläche s-ter Ordnung. Es gibt dann ein System von Flächen, für welche die Transformation eine cyclische ist.

Für $s=1$ ist

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ \lambda^{n_1} & \mu^{n_1} & \nu^{n_1} & \sigma^{n_1} \\ \lambda^{n_2} & \mu^{n_2} & \nu^{n_2} & \sigma^{n_2} \\ \lambda^{n_3} & \mu^{n_3} & \nu^{n_3} & \sigma^{n_3} \end{vmatrix}$$

die Determinante, welche durch λ, μ, ν, σ annullirt werden muss, damit jeder p mit seinen p_{n_1}, p_{n_2}, p_{n_3} in einer Ebene liege.

Soll $n_2 = 2n_1 = 2n$, $n_3 = 3n$ sein, so findet man, dass die Ebene in sich selbst nach n Transformationen zurückgeführt wird, die Collineation also entweder cyclisch sein muss, oder die Ebene durch einen Doppelpunkt geht und dieser ein cyclisch-collineares Strahlenbündel, somit die gegenüberliegende Doppelebene ein cyclisch-collineares ebenes System trägt, oder aber, was die geringste hinreichende Specialisirung ist, dass eine Kante des Doppeltetraeders ein cyclisches Ebenenbüschel (somit die Gegenkante eine cyclische Punktreihe) trägt und jene Ebene darin enthalten ist.

Der Fall $s = 2$, $n_i = i$ liefert die beiden Arten von linearen Transformationen, durch welche eine Fläche zweiter Ordnung in sich übergeführt wird, entweder unter Bewahrung oder unter Vertauschung ihrer beiden Erzeugendensysteme. Für beide Eventualitäten existirt eine Schaar solcher in sich transformirter Flächen zweiter Ordnung mit einem gemeinsamen windschiefen Vierseite. (Vgl. Lindemann Math. Ann. B. VII.)

Für $s = 2$, $n_i = ni$ erhält man eine allgemeinere lineare Transformation, welche eine solche Schaar von Fl. 2. O. nach n Anwendungen reproducirt, ohne ihre Punkte zu reproduciren.

Es ist nicht schwer, das Gesagte sofort auf Mannigfaltigkeiten von n Dimensionen auszudehnen.

Über successive lineare Transformationen.

Von **S. Kantor**, d. Z. in Paris.

Ist ein Raum Träger zweier collinearer Systeme, so kann man jedes seiner Elemente sowohl als Bestandtheil des einen wie des anderen Systemes ansehen, und muss ihm in beiden Fällen ein anderes entsprechendes Element zuweisen. Man transformire also ein Element aus dem ersten Systeme in ein bestimmtes des zweiten Systemes; dieses zum ersten Systeme gerechnet, liefert neuerdings eines im anderen. Wendet man auf dieses und so successive die Collineation weiter an, so erhält man eine Reihe transformirter Elemente des p: $p^{(1)}$, $p^{(2)}$, $\ldots p^{(n)}$. Aus der im Principe naheliegenden, aber bisher kaum verwertheten Abhängigkeit zwischen dem n-ten transformirten und dem ersten Elemente, resultirt eine Reihe von Problemen, von welchen einige im Folgenden behandelt sind.[1]

Auf manche Punkte, bei denen sich mir für die definitive Lösung Schwierigkeiten entgegengestellt haben, hoffe ich in einer baldigen zusammenhängenden Veröffentlichung von Studien über periodische Transformationen, die mich seit längerer Zeit beschäftigten, zurückkommen zu können.

Betrachtet man die erhaltenen Sätze vom Standpunkte der abzählenden Geometrie, so kann man meine bescheidene Arbeit als einen, wenn auch unvollkommenen Versuch ansehen, in die von den Herren Sturm und Hirst geschaffene Theorie der Abzählung variabeler Collineationen eine neue Kategorie von Bedingungen einzuführen.

---

[1] Das allgemeine Problem, dessen Lösung die nachstehenden Betrachtungen vorzubereiten geeignet sind, ist:

Es sind die Collineationen zu construiren, welche vier gegebene Punkte A_1, A_2, A_3, A_4 bezüglich nach n_1-, n_2-, n_3-, n_4-maliger successiver Anwendung in die Punkte B_1, B_2, B_3, B_4 überführen.

Dies für die Ebene, analog für höhere Räume.

Ebene Collineationen.

I.

1. Durch drei entsprechende Punktepaare aa', bb', cc' ist eine collineare Beziehung unter den Punkten der Ebene noch nicht vollkommen festgelegt, es bedarf dazu eines vierten Punktepaares. Lassen wir einem festen Punkte d einen in der ganzen Ebene variablen Punkt v entsprechen, so entsteht ein Netz von Collineationen. Für eine bestimmte Wahl von v ist eine Collineation individualisirt, und in dieser entspricht dem v, im Systeme Σ (a, b, c) genommen, ein gewisser Punkt v'. Es ist die zwischen v und v' bestehende Verwandtschaft zu finden.

Dem Wesen der Collineation zufolge müssen die Strahlbüschel a (b, c, d, v) und a' (b', c', v, v') projectiv sein und durch den Schnitt entsprechender Strahlen die Directionscurve für diese Projectivität, einen Kegelschnitt A_1 erzeugen, welcher mit dem Variiren von v in dem durch a, a', $m \equiv (ab, a'b')$, $n \equiv (ac, a'c')$ bestimmte Büschel variirt. Ebenso entstehen durch den Schnitt von b (c, a, d, v) und b' (c', a', v, v'), sowie von c (a, b, d, v) und c' (a', b', v, v') die beiden Directionscurven B und C, welche bezüglich die Büschel $o \equiv (bc, b'c')$ m, b, b' und n, o, c, c' constituiren.

Diese drei Büschel sind in der Weise aufeinander bezogen, dass, wenn aus je zweien ein Kegelschnitt gegeben ist, der Kegelschnitt aus dem dritten Büschel hindurch eindeutig bestimmt ist. Vermittelst dieser Kegelschnitte bestimmt man zu v den v', indem die Schnittpunkte von va mit A und von vb mit B, respective mit a' und b' verbunden Gerade geben, die sich in v' schneiden. Diese Schnittpunkte seien h, i, der von vc und C sei k. Es bewege sich v auf einer Geraden υ, dann ist die von va' auf ad ausgeschnittene Punktreihe und das dieselbe aufnehmende Kegelschnittbüschel A projectiv zur Punktreihe v. Das diese Reihe von a aus projicirende Strahlbüschel ist nun ebenfalls mit den A projectiv und erzeugt daher mit ihnen eine Curve dritter Ordnung H, die in a einen Doppelpunkt hat. Erreicht v die ad, so ist er in seinem Kegelschnitte A enthalten und folglich sein eigener h, erreicht er die Geraden $a'b'$ oder $a'c'$, so zerfällt A in $a'b'$, $a\,n$ oder

$a'c'$, am, welche von va wieder in v selbst getroffen werden. Trifft mn die ad in ω, so fällt, wenn v in den Punkt ω auf $a'w$ gelangt, h in den Schnittpunkt von $a\omega$ und mn, den dritten Schnittpunkt von H und mn. Die H enthält daher

$$[a^2, a', m, n, (\upsilon, \overline{a'b'}), (\upsilon, \overline{a'c'}), (\upsilon, \overline{ad}), (\overline{aw}, \overline{mn})].$$

Durch analoge Punkte sind zwei andere Curven J, K bestimmt, welche wiederum durch die Beziehung auf υ projectiv zu H sind. Allen Geraden υ der Ebene entsprechen die Curven H des Netzes (a^2, a', m, n).

Ein Strahl α durch a' schneidet H in zwei Punkten, denen zwei v auf υ und hienach zwei i auf J entsprechen, die mit b' durch zwei Strahlen β verbunden werden, deren Schnittpunkte mit α die den v entsprechenden v' sind. Die Strahlbüschel α, β sind derart in zwei-zweideutige Beziehung gesetzt. Die von den α auf H ausgeschnittene Involution bildet sich auf υ als solche ab und da m und n als h aus den Strahlen am, an hervorgehen, so wird die Involution auf v durch

$$\upsilon . \overline{ab}, \; \upsilon . \overline{a'b'} \text{ und } \upsilon . \overline{ac}, \; \upsilon' . \overline{a'c'}$$

analog die aus J folgende durch

$$\upsilon . \overline{bc}, \; \upsilon . \overline{b'c'} \text{ und } \upsilon . \overline{ab}, \; \upsilon . \overline{a'b'}$$

constituirt. Der Strahl $a'b'$ entspricht sich somit in den Büscheln α, β zweimal selbst und das Erzeugniss reducirt sich auf einen Kegelschnitt.

Bewegt sich v auf einer Geraden, so bewegt sich v' auf einem Kegelschnitte.

2. Wir können umgekehrt aus h den v ableiten. Durch h wird ein A gehen, welcher ad in einem Punkte trifft, welcher mit a' verbunden, eine durch v gehende Gerade liefert, die also ah in v schneidet. Die Verwandtschaft zwischen v, h ist rational von der dritten Ordnung. Fundamentalpunkte des Systemes h sind a^2, a', m, n und ein unendlich nahe an a' gerückter Punkt, der mit a' eine feste Tangente aller H bestimmt. Vermöge jenes v, der auf aa' fällt, construirt man sie als Tangente des von ad in a berührten Kegelschnittes A, etwa so: $a'b'$ und an treffen sich in

t_1, *a'c'* und *am* in u_1, die Geraden $t_1 u_1$ und *ad* schneiden sich auf der gesuchten Tangente ϑ_a.

Den Geraden des Systemes *h* entsprechen im Systeme *v* Curven dritter Ordnung $(a^2, a^1, \overline{a'}, t_1, u_1)$, worin $\overline{a'}$ den zu *a'* unendlich nahen Punkt auf $a'\omega$ bedeutet. Auf den Geraden *ad*, *a'b'*, *a'c*, entspricht sich jeder Punkt selbst, die Fundamentalpunkte *m*, *n*, *a'* sind also respective den anderen t_1, u_1, *a'* zugeordnet. Die Fundamentalkegelschnitte beider Systeme berühren *ad* in *a*. — Man kann diese Transformation auch so definiren: Der Punkt *a*, zwei Gerade *a'm*, *a'n* und ein Kegelschnitt *aa'mn* sind gegeben. Auf der Geraden, welche *v* mit *a* verbindet, lasse man die Schnittpunkte mit *a'm*, *a'n* sich selbst, *a* dem Schnittpunkte mit dem Kegelschnitte entsprechen; dann entspricht in dieser Projectivität *h* dem *v*.

3. Einer Geraden υ' durch *a'* entspricht (als von Punkten *h* gebildet) in Σ_v ein Kegelschnitt durch $aa'\, t_1 u_1$, die *h* liegen aber mit den zugehörigen *v'* auf Geraden durch *a'*, folglich entsprechen den Punkten *v'* von υ' die *v* jenes Kegelschnittes. Einer Geraden von $\Sigma_{v'}$, die *b'* enthält, entspricht ein Kegelschnitt von Σ_v durch $b\, b' t_2 u_2$, wo t_2, u_2 die Schnittpunkte $\overline{bc}, \overline{b'a'}$ und $\overline{ba}, \overline{b'c'}$ sind, analog für *c'*. Die vier Schnittpunkte der beiden Kegelschnitte sind *v*, welche denselben *v'* liefern. Die Kegelschnitte der Büschel $(aa' t_1 u_1)$ und $(bb' t_2 u_2)$ treffen sich also in den Punktequadrupeln *v*, welche die Punkte *v'* von Σ_v liefern. Setzt man die Punkte einer Geraden υ' nach Σ_v um, so hat man zwei projective Kegelschnittbüschel mit einem entsprechend gemeinsamen Geradenpaare *aa'*, *bb'*, und erhält einen Kegelschnitt, welcher dem von den beiden Büscheln bestimmten Netze angehört. Hieraus:

Es gibt vier Punkte *v*, welche man *d* entsprechen machen kann, um nach zwei Transformationen *v'* zu erhalten. Die Verwandtschaft *v*—*v'* ist 1—4-deutig und vom zweiten Grade. Den Geraden von $\Sigma_{v'}$ entsprechen in Σ_v die Kegelschnitte des von den Geradenpaaren *ab*, *a'b'*; *bc*, *b'c'*; *ca*, *c'a'* constituirten Netzes, speciell die Geraden *a'b'*, *b'c'*, *c'a'* den angeführten Geradenpaaren.

Das Letztere folgt sofort, da jeder Punkt von *ab* einem Punkte von *a'b'* entspricht.

Die Cayley'sche Curve des Netzes ist durch die neun Tangenten ab, $a'b'$, ... aa', bb', cc' bestimmt. Jede ihrer Tangenten trägt eine quadratische Involution von Punkten v, in welcher je zwei conjugirte demselben v' entsprechen. Das ihr entsprechende Gebilde von $\Sigma_{v'}$ muss eine doppelt gezählte Gerade sein. Diese Geraden umhüllen eine Curve C'. Die Geraden eines Viereckes v setzen sich in drei durch denselben Punkt v' gehende Gerade υ' um, C' ist folglich von der dritten Classe. Der Hesse'schen Curve H entspricht in $\Sigma_{v'}$ eine Curve H' sechster Ordnung, da H jeden Netzkegelschnitt in sechs Punkten trifft. Einer Tangente von C' entspricht in Σ_v ein Geradenpaar, von dessen Schnittpunkten mit H zwei in den Doppelpunkt fallen. Die Tangenten von C sind also auch Tangenten von H'; H' und C sind (da H' im Allgemeinen nicht zerfällt) identisch, was die bekannte Thatsache ausdrückt, dass die Cayley'sche und die Hesse'sche Curve verbundene Curven sind. Als der H' entsprechend, muss H doppelt gezählt und durch die Curve sechster Ordnung C ergänzt werden. Demnach:

Die den Geraden υ von Σ_v entsprechenden Kegelschnitte in $\Sigma_{v'}$ sind die dreifach berührenden Kegelschnitte von H'. Die Tangenten der Cayley'schen Curve C' setzen sich in die Tangenten von H' um.

4. Die $a\,a'\,t_1\,u_1$ entsprechen dem Punkte a', die Punkte $b\,b'\,t_2\,u_2$ dem b' und $c\,c'\,t_3\,u_3$ dem c'. Das Geradenpaar ab, $a'b'$ setzt sich in $a'b'$, das Paar $\overline{aa'}$, $\overline{t_1 u_1}$ in ϑ_a um, daher: H' berührt die Geraden $b'c'$, $c'a'$, $a'b'$, sowie ϑ_a, ϑ_b, ϑ_c. Die Berührungspunkte mit den ersteren findet man durch Transformation von m, n, o, die der ϑ als v' zu den Punkten $(\overline{aa'}, \overline{t_1 u_1})$, .. als v. Dem a als v' entsprechen vier Punkte $(a)_4$, welche wir später benöthigen werden.

Die Geraden durch a' aus dem Systeme $\Sigma_{v'}$ liefern die Kegelschnitte durch $aa't_1u_1$ derart, dass sie auf die Tangenten dieser Kegelschnitte in a' projectiv bezogen sind. In dieser Projectivität entsprechen die Strahlen $a'b'$, $a'c'$ sich selbst, dem Strahle $a'a$ die Gerade ϑ_a als υ'.

Vermöge dieser drei Projectivitäten in a', b', c' ist es nun einfach, jeden Punkt v' in seine v umzusetzen. Man verbinde ihn mit $a'b'c'$, suche die projectiv entsprechenden Strahlen

und die Kegelschnitte, welche dieselben in a', b', c' berühren, welche sich (was nebenbei einen Satz gibt) in den gesuchten $\mathfrak{r}$ schneiden müssen.

Lässt man d in der Ebene variiren, so ändert sich das Kegelschnittsnetz von $\Sigma_{v'}$ nicht; dagegen ändert sich die Beziehung desselben zu den Geraden v', die Curve H' und die Projectivitäten in a', b', c' wegen der Beweglichkeit von ϑ_a, ϑ_b, ϑ_c.

5. Um das Verhältniss des Quadrupels v zum Punkte v' in grössere Klarheit zu setzen, mögen wir näher auf die erwähnten Projectivitäten in a', b', c' eingehen. θ_3 sei der Schnittpunkt von ϑ_a und ϑ_b. Betrachten wir irgend einen durch a' und einen durch b' gehenden Netzkegelschnitt. Ihre Tangenten in a' und b' seien τ' und τ'', deren Schnitpunkt T_3. Die Strahlen $b'\theta_3$ und $b'b$ sollen in Bezug auf $b'c'$ und $b'a'$ dasselbe Doppelverhältniss haben, wie $b'v'$ und τ', — analog in a'. Dies zieht nach sich, dass, wenn man θ_3 dem Punkte $\gamma \equiv (\overline{bb'}, \overline{aa'})$ entsprechen lässt, durch dieses Paar und die drei Doppelpunkte a', b', c' eine Collineation bestimmt ist, in welcher dem Punkte v' der Punkt T_3 entspricht. Bleiben nun die Kegelschnitte, also auch v fest, ändert sich aber d, demnach auch θ_3, so wird dem T_3 ein variabler v' entsprechen. θ_3 und v' sind dann durch jene Collineation verbunden, in welcher die Punkte a', b', c' sich selbst und γ, T_3 sich entsprechen.

Um dies zu zeigen, seien λ, μ, ν die Theilverhältnisse von γ in Bezug auf die Seitenpaare des Dreieckes $a'b'c'$ und l, m, n die von T_3, ferner x, y, z und ξ, η, ζ die variablen Theilverhältnisse von v' und θ_3, dann muss gelten

$$\frac{x}{l} = \frac{\xi}{\lambda}, \quad \frac{y}{m} = \frac{\eta}{\mu}, \quad \frac{z}{n} = \frac{\zeta}{\nu},$$

was in der anderen Schreibweise

$$\frac{x}{\xi} = \frac{l}{\lambda}, \quad \frac{y}{\eta} = \frac{m}{\mu}, \quad \frac{z}{\zeta} = \frac{n}{\nu}$$

die Behauptung beweist.

Die Punkte d und θ_3 sind aber durch eine quadratische Verwandtschaft verbunden. Denn bewegt sich θ_3 auf einer Geraden, so beschreiben $a'\theta_3 \equiv \vartheta_a$ und $b'\theta_3 \equiv \vartheta_b$ projective Strahlbüschel

und auf den Geraden t_1u_1, t_2u_2 projective Punktreihen, welche aus den Punkten a, b durch projective Strahlbüschel projicirt werden. Je zwei entsprechende Strahlen dieser Büschel schneiden sich nach Nr. 2 in einem d und erzeugen einen Kegelschnitt, welcher a, b, und weil für den Schnittpunkt der Geraden mit $a'b'$ zur Bestimmung von d die Geraden at_1, bt_2 erhalten werden, auch c enthält. Bewegt sich d auf einer Geraden, so findet man ganz ähnlich für ϑ_3 einen Kegelschnitt durch a', b', c', welcher sich, da $a'b'c'$ in der Collineation ϑ_3—v' sich selbst entsprechen, abermals in einen Kegelschnitt durch a',b',c' umsetzt. Ferner entspricht γ als ϑ_3 und d sich selbst. Für die Beziehung zwischen d und v' erfliesst nun:

Verbindet man vier verbundene Punkte v mit a', b', c' durch Kegelschnitte und schneiden sich die Tangenten derselben bezüglich an a', b', c' in den Punkten T_1, T_2, T_3, so besteht eine quadratische Transformation, in welcher abc das Hauptdreieck des einen, $a'b'c'$ das Hauptdreieck des anderen Systemes ist und in welchem die Punktepaare α, T_1; β, T_2; γ, T_3, sowie d und v' sich entsprechen (wenn α, β, γ die Schnittpunkte $(\overline{bb'}, \overline{c'c'}), ..$ sind). Lässt man also v fest, d aber sich bewegen, so bewegt sich v' nach dieser quadratischen Verwandtschaft. Die Doppelpunkte derselben sind die vier festen Punkte v.[1]

Bleibt aber d fest, und bewegen sich v, v', so herrscht zwischen den Punkten v' und T_1, v' und T_2, v' und T_3 je eine Collineation, deren Doppelpunkte a', b', c' sind.

6. Durch die Betrachtungen der Nr. 5 ist gleichzeitig das Problem gelöst: Es sind drei Paare entsprechender Punkte einer Collineation gegeben. Lässt man einem variabeln Punkte v_1 des ersten Systemes einen festen Punkt v des zweiten entsprechen, so entspricht diesem im zweiten Systeme ein anderer Punkt v^1. Die Punkte v_1 und v^1 stehen in quadratischer Verwandtschaft

[1] Vgl. des Verfassers Aufsatz im X. Bde. der Annali di Matematica: Wie viele cyclische Gruppen gibt es in einer quadratischen Transformation der Ebene?

mit den Hauptdreiecken abc und $a'b'c'$ und in der den Ecken des Dreieckes $\overline{aa'}, \overline{bb'}, \overline{cc'}$ gewisse nach 5. construirten Punkte $T_1 T_2 T_3$ entsprechen.

Man kann dies auch so ausdrücken: Führt eine Collineation des Netzes einen Punkt p nach p' und von da nach p'', so gibt es eine quadratische Transformation obiger Natur, welche p nach p'' führt und p' unbeweglich lässt.

Geht man aber von v' aus, diesen zum zweiten Systeme rechnend, so müssen, wenn d erhalten werden soll, die angegebenen Constructionen umgekehrt werden, führen aber durch dieselben v hindurch. Folglich:

„Nimmt man abc und $a'b'c'$ als Hauptdreieck einer quadratischen Verwandtschaft, so ist dieselbe durch zwei entsprechende Punkte $a_1 a_2$ zweideutig bestimmt, indem man a_1 dem a_2 oder a_2 dem a_1 zuweisen kann. In diesen zwei Transformationen entsprechen dem Dreiecke α, β, γ [wo $\alpha \equiv (\overline{bb'}, \overline{cc'})$] zwei Dreiecke $T_1 T_2 T_3$ und $U_1 U_2 U_3$, deren entsprechende Seiten sich auf den Seiten des Dreieckes mno schneiden [$m \equiv (\overline{ab}, \overline{a'b'})$] und welche bezüglich den Dreiecken $a'b'c'$, abc umschrieben sind. Ihre Seiten werden in a' und a, b' und b, c' und c von drei Kegelschnitten unseres Netzes berührt, welche durch dieselben vier Punkte gehen."

(Dies kann man auch als einen Satz über die Cayley'sche Curve aussprechen.)

7. d entspricht als v und v' sich selbst. Die drei verbundenen Punkte von d sind also jene v, welche d nach der zweiten Transformation in sich selbst transformiren. Die Geraden, welche d mit diesen v verbinden, sind Doppelgerade der betreffenden Collineationen und tragen in diesen quadratische Involutionen. Es gibt also eine einfach unendliche Anzahl partiell involutorischer Collineation in unserem Netze und die involutorischen Doppelgeraden derselben umhüllen die Cayley'sche Curve C. Dies stimmt mit der bekannten Definition der Cayley'schen Curve überein. Die in diesen Doppelgeraden enthaltenen Doppelpunkte erfüllen eine Curve dritter Ordnung, die Hesse'sche Curve unseres Netzes.

Die durch d gehenden Kegelschnitte entsprechen Geraden v' durch d und die Tangenten der ersteren sind daher auch auf diese Geraden projectiv bezogen. Die Projectivität kann so

festgestellt werden: Man bestimme zu d die harmonischen Polaren bezüglich der Geradenpaare $\overline{aa'}\ \overline{bb'}$; . . . und verbinde d mit ihren gegenseitigen Schnittpunkten; dann werden die Verbindungslinien den drei Geraden da', db', dc' als v' entsprechen. Liegt d auf H, so wird diese Construction illusorisch; in der That berühren sich dann sämmtliche Netzkegelschnitte in d.

Es bietet sich hier eine andere interessante Frage dar. Die Punkte $(a)_4$ können willkürlich gewählt werden; hiedurch ist der Punkt d eindeutig bestimmt. Oder auch der Netzkegelschnitt (ab), welcher der Geraden ab entspricht, kann gewählt werden. Er schneidet die Geradenpaare in Punktquadrupeln, welche den Schnittpunkten von $\overline{ab}$ mit den Seiten des Dreieckes $a'b'c'$ entsprechen. Dadurch ist die Beziehung zwischen den Quadrupeln auf (ab) und den Punkten auf $\overline{ab}$, also auch das Quadrupel $(a)_4$ und somit d festgestellt. Da aber für jede Lage von d ein einziger (ab) existirt, so besteht zwischen d und (ab) eine ein-eindeutige Beziehung. Um dieselbe zu studiren, betrachten wir ein Büschel von Kegelschnitten (ab). Während der Kegelschnitt um das gemeinsame Quadrupel variirt, wird dieses jedenfalls einem Punkte v' von ab entsprechen müssen. Um die aus diesen einzelnen Annahmen sich ergebenden d zu finden, tritt daher die Frage ein: v bleibt fest, v' bewegt sich auf $\overline{ab}$, welchen Weg beschreibt d? Nach Art. 5 beschreibt d einen Kegelschnitt durch a, b, c. Den im Büschel enthaltenen Geradenpaaren entsprechen drei Punkte d des Kegelschnittes, welche degenerirte (ab) hervorrufen.

Bewegt sich d auf einer Geraden, so wird (ab) eine im Netze enthaltene Reihe durchlaufen, welche zwei Kegelschnitte durch jedes Quadrupel des Netzes sendet. Eine solche Reihe hat stets eine Curve vierter Ordnung zur Enveloppe. Man kann nämlich die Kegelschnitte auf die Geraden einer anderen Ebene projectiv beziehen; jene Reihe entspricht den Tangenten eines Kegelschnittes dieser Ebene, der sich in die erste Ebene in eine Curve vierter Ordnung überträgt. In der zweiten Ebene umhüllen die den Geradenpaaren des Netzes entsprechenden Geraden eine Curve dritter Classe, welche mit dem Kegelschnitte sechs Tangenten gemeinsam hat. In der Reihe befinden sich also sechs Geradenpaare. Im obigen Falle sind $\overline{ab}\ \overline{a'b'}$, . . . drei derselben;

denn kommt d auf seiner Geraden nach $\overline{ab}$, so kann er keinen anderen sprechenden Punkt als auf $a'b'$ haben. Hieraus:

Die von jenen Punkten, welche, als d genommen, in Geradenpaare zerfallende (ab) liefern, erfüllte Curve ist von der dritten Ordnung und enthält a, b, c.

Die Punkte d, welche einer festen Geraden von Σ_v einen bestimmten Kegelschnitt entsprechen machen, stehen mit diesem ebenfalls in ein-eindeutiger quadratischer Beziehung.

8. Wir werden nun wieder eine feste Lage von d annehmen. Die quadratische Involution auf $a'b'$ wird in die Punktreihe $a'b'$ übergeführt, wesshalb drei Coïncidenzen existiren. Zwei davon sind a' und b'. Jeder Kegelschnitt des Büschels $c'ct_2u_2$ wird von dem entsprechenden υ'-Strahle in einem Punkte getroffen, welcher eine in $c'a'$, $c'b'$ und eine dritte Gerade zerfallende Cubik beschreibt. Diese Gerade geht durch c und den Schnittpunkt von ϑ_c mit t_3u_3, ist dc: Die dritten Coincidenzen auf den Geraden $b'c'$, $c'a'$, $a'b'$ sind deren Schnittpunkte bezüglich mit den Geraden da, db, dc. Sie seien σ_1, τ_1, υ_1.

Die durch einen v' gehenden Geraden sind projectiv bezogen auf die entsprechenden Kegelschnitte von Σ_v und erzeugen mit ihnen eine Curve dritter Ordnung, K_3, welche v', die v, ferner a', b', c', σ_1, τ_1, υ_1 und d enthält, weil jede Gerade durch einen dieser Punkte einem Kegelschnitte durch denselben Punkt entspricht. Die sämmtlichen K_3 bilden ein Netz und jene, welche den v' einer Geraden υ' entsprechen, ein Büschel, dessen zwei übrige Grundpunkte die Schnittpunkte von υ' mit ihrem υ_2 sind. Daher: Die Schnittpunktepaare der Geraden υ' mit den entsprechenden υ_2 sind verbundene Paare im Netze K_3. Oder: Die Beziehung zwischen $\Sigma_{v'}$ und Σ_v lässt sich auch dadurch definiren, dass einer Geraden υ' von $\Sigma_{v'}$ jener Netzkegelschnitt von Σ_v entspricht, welcher das einzige in υ' liegende Paar bezüglich des Netzes von Curven dritter Ordnung $(a', b', c', \sigma_1, \tau_1, \upsilon_1, d)$ conjugirter Punkte enthält.

Ferner: Das Netz K_3 ist so beschaffen, dass jede K_3, welche durch zwei zusammengehörige Punkte v geht, auch durch die beiden übrigen gehen muss. Auf jeder

K_3 liegt ein und nur ein Quadrupel v, nebst seinem v' als Gegenpunkt.

Soll eine υ_1' ihren υ_2 berühren, so stellt der Berührungspunkt zwei verbundene Punkte des Netzes K_3 vor, ist mithin ein Punkt der Jacobi'schen Curve, welche in $a'b'$, $b'c'$, $c'a'$ und eine Cubik zerfällt. Daher: Der Ort der Berührungspunkte zwischen Geraden von $\Sigma_{v'}$ und entsprechenden Kegelschnitten von Σ_v ist eine Curve dritter Ordnung, J_3, die d zum Doppelpunkt mit den Doppelstrahlen der dortigen Projectivität (Nr. 7) als Tangenten hat und in σ_1, τ_1, υ_1 die Kegelschnitte $d\sigma_1\tau_1\upsilon_1c'$ .... berührt.[1]

υ_2 und υ' setzen sich nach $\Sigma_{v'}$ in υ' und einen berührenden υ_2' um. Da ferner aus jedem v' an die zugehörige K_3 vier Tangenten laufen, für einen v' auf $a'b'$ aber K_3 in $a'b'$ und einen Kegelschnitt zerfällt, so folgt:

Die Geraden, welche von ihren in Σ_v oder $\Sigma_{v'}$ entsprechenden Kegelschnitten berührt werden, umhüllen eine Curve vierter Classe, welche $b'c'$, $c'a'$, $a'b'$ zu Doppeltangenten hat und in d einen Doppelpunkt besitzt.

Zu den v' auf $a'b'$ gehören Punktquadrupel v auf ab, $a'b'$ und degenerirende K_3, folglich:

Das Kegelschnittbüschel $d\tau_1\upsilon_1c'$ schneidet auf ab Paare verbundener Punkte v aus.

Um die Berührungspunkte der Doppeltangenten $a'b'$ zu finden, hat man jene Kegelschnitte zu legen, welche $a'b'$ berühren und die Schnittpunktepaare derselben auf ab in die zugehörigen Punkte v' überzusetzen.

Zur Aufsuchung des einer gegebenen υ' entsprechenden υ_2 wird man die Schnittpunkte von υ' mit den Geraden $b'c'$, $c'a'$, $a'b'$ benützen können, diese in die zugehörigen Punktepaare v auf diesen Geraden überführen, und die letzteren durch einen Kegelschnitt verbinden. Man kennt auf $b'c'$ drei Punktepaare v und ihre entsprechenden v'; ist nun ein beliebiger v' auf ihr gegeben,

[1] Würde man d auf der aus abc und $a'b'c'$ durch die Grassmann'sche Erzeugungsweise entstehenden Curve dritter Ordnung annehmen, so zerfiele J_3 in eine Gerade $\sigma_1\tau_1\upsilon_1$ und zwei Gerade durch d.

so suche man den zu σ_1 conjugirten Punkt σ_2, constituire eine Involution durch die Punktepaare $\sigma_1 v'$, $a'b'$ und suche das dieser und der gegebenen Involution gemeinsame Paar, welches die zu v' gehörigen v sein werden. Um dann zu einem v' der Ebene die v zu suchen, hat man hier drei quadratische und eine biquadratische Aufgabe zu lösen.

II.

9. Wir gehen über zur Betrachtung von v'', demjenigen Punkte, welcher in der Collineation $d-v$ dem Punkte v' entspricht. v'' liegt jedenfalls in der Geraden, welche den Schnittpunkt h_2 von $v'a$ und dem zu v gehörigen Kegelschnitte A mit a' verbindet. Halten wir nun die Gerade $a'h_2$ fest und nehmen eine Gerade g durch a', auf welcher v variiren möge, so bleibt A constant. Wird nun $a'h_2$ aus Σ_v in $\Sigma_{v'}$ umgesetzt, so bekommt man einen durch a' gehenden Kegelschnitt υ_2'. Die Gerade ah_2 trifft diesen in zwei Punkten, welche sich aus $\Sigma_{v'}$ nach Σ_v in zwei Punkte von g transformiren, die als v'' Punkte von $a'h_2$ liefern. Verlangen wir nicht einen bestimmten v'' auf $a'h_2$, so kann A variiren; dann beschreibt h_2 eine Punktreihe auf $a'h_2$. Das hiezu perspectivische Strahlbüschel ah_2 setzt sich nach Σ_v in ein ihm projectives Kegelschnittbüschel durch $(a)_4$ um (s. N. 4), und die Kegelschnitte υ_2' durch a' wieder in die Geraden g durch a'. Da diese Geraden die Kegelschnitte A auf ad treffen müssen, so sind sie ebenfalls projectiv auf die Reihe h_2 und auf das Büschel $(a)_4$ bezogen. Zwei entsprechende Elemente schneiden sich in Punkten v, deren v'' auf $a'h_2$ liegen. Sie erzeugen eine Curve dritter Ordnung, welche durch a' und die vier Punkte $(a)_4$ geht. Kommt g nach $a'b'$, so wird $A \equiv a'b', ac$, der Punkt h_2 fällt auf a und ah_2 wird ac. Wenn nun der $\overline{ab}$ von $\Sigma_{v'}$ in Σ_v der Kegelschnitt B_2 entspricht — derselbe wird die Quadrupel $(c)_4$ und $(b)_4$ enthalten, dann gehören die Schnittpunkte von $a'b'$ und B_2 der erzeugten Curve an. Kommt g nach $a'c'$, so wird $A \equiv a'c', ab$ und als Punkte der erzeugten Curve findet man die Schnittpunkte von $a'c'$ mit dem Kegelschnitte Γ_2, welcher die $(a)_4$ und $(b)_4$ verbindet. Die vier Schnittpunkte sind von der Bewegung des Strahles $a'h_2$ im Büschel a' unabhängig:

Die den Strahlen des Büschels a' aus dem Systeme $\Sigma_{v''}$ entsprechenden Curven dritter Ordnung von Σ_v bilden ein Büschel mit den Grundpunkten a', $(a)_4$, den Schnittpunkten χ, χ' von $\overline{a'b'}$ mit B_2 und ψ, ψ' von $\overline{a'c'}$ mit Γ_2.

Gleiches erhält man für die Strahlbüschel b' und c'. Die transformirten Büschel der a' und b' haben die Curve $a'b'$, Γ_2 gemeinsam. Einem v'' entsprechen in Σ_v die Schnittpunkte zweier Curven dritter Ordnung Ψ_3, die den $v''a'$, $v''b'$ entsprechen. Daher:

Sind drei Paare entsprechender Punkte aa', bb', cc' einer Collineation gegeben, so kann man einem gegebenen Punkte d neun v entsprechen lassen, um nach der dritten Transformation in einen gegebenen Punkt v'' zu gelangen. Die Transformation v—v'' ist 9—1-deutig und vom dritten Grade. Den Geraden des Systemes $\Sigma_{v''}$ entsprechen in Σ_v Curven dritter Ordnung Ψ_3 eines Netzes, das von den drei zerfallenden Curven

$$\overline{b'c'},\ A_2;\ \overline{c'a'},\ B_2\ \overline{a'b'},\ \Gamma_2;$$

constituirt wird, wo A_2, B_2, Γ_2 die Kegelschnitte sind, welche nach der in I. behandelten Transformation den Geraden $\overline{ab}$, $\overline{bc}$, $\overline{ca}$ von $\Sigma_{v'}$ in Σ_v entsprechen.[1]

Es ist zu beachten, dass das Netz der Ψ_3 kein allgemeines Netz ist. Denn die drei zerfallenden Curven haben die Eigenschaft, dass das von ihren Kegelschnitten constituirte Netz die drei Geraden als Curventheile enthält.[2] Lässt man v'' mit d zusammenfallen, so folgt:

Man kann d acht verschiedenen Punkten entsprechen machen, um ihn nach der dritten Transformation in sich selbst zurückzubringen.

10. Wir haben in der vorigen Nummer bei Auffindung der Transformation v—v'' das nähere Eingehen auf die Transformation v—h_2 umgangen und wollen einige Bemerkungen hier

---

[1] In Nr. 7 wurden diese Kegelschnitte mit (ab), ... bezeichnet.

[2] Es müsste sich denn zeigen lassen, dass unter den 21 zerfallenden Cubiken eines Netzes sich stets drei mit der obigen Beziehung vorfinden.

nachtragen. Bewegt sich v auf einer Geraden, so durchläuft v' einen Kegelschnitt υ_2'. Die Verbindungsgerade jedes seiner Punkte mit a muss mit einem A zum Schnitt gebracht werden, um einen h_2 zu erhalten. Die Strahlen durch a schneiden auf υ_2' eine Involution aus, welche auch auf υ_1 als Involution abspiegelt und die Kegelschnitte A in Paare ordnet. Daher durchläuft h_2 eine Curve fünfter Ordnung, die in a einen dreifachen Punkt, in a', m, n Doppelpunkte und in a überdies die Gerade ϑ_a als feste Spitzentangente hat.

Die Verwandtschaft h_2—v ist ein- — zweideutig. Jedem h_2 entsprechen die zwei v, in denen der dem $h_2 a$ von $\Sigma_{v'}$ entsprechende Kegelschnitt durch $(a)_4$ von dem Strahle aus a' getroffen wird, der sich mit dem durch h_2 gehenden A auf ad schneidet. Die Doppelcurve des Systemes v ist also jene Curve dritter Ordnung, welche durch a' geht und in $(a)_4$ die nach a' gehenden Strahlen berührt. Den Geraden des Systemes h_2 entsprechen im Systeme v Curven fünfter Ordnung, welche in $(a)_4$ Doppelpunkte haben und durch a', ψ, ψ', χ, χ' gehen. Die Übergangscurve sechster Ordnung des Systemes h_2 berühren sie an drei Stellen. — Gleiches gilt für i_2 und k_2.

11. Die Hesse'sche Curve des Netzes Ψ_3 ist von der sechsten Ordnung; sie ist die Doppelcurve des Systemes Σ_v. Die ihr in $\Sigma_{v''}$ entsprechende Curve 18. Ordnung ist die Übergangscurve dieses Systemes. Einer Geraden von Σ_v entspricht in $\Sigma_{v''}$ eine Curve dritter Ordnung, welche durch zwei drei-dreideutige Strahlbüschel in a' und b' erzeugt werden kann. Dieselben haben $\overline{a'b'}$ als dreifachen Strahl entsprechend gemeinsam und ausserdem zwei einander entsprechende Doppelstrahlen. Da H doppelt zählt, so folgt:

Einer Geraden von Σ_v entspricht in $\Sigma_{v''}$ eine Curve dritter Ordnung mit variablem Doppelpunkte, welche die Übergangscurve dieses Systemes in sechs variablen Punkten berührt.

12. Auf der Geraden $a'b'$ schneiden die Ψ_3 eine cubische Involution aus, welche schon durch die beiden von $b'c'$, A_2 und $c'a'$, B_2 ausgeschnittenen Tripel constituirt wird, das ist durch a' mit dem Paare r, das zu u_1 als v' gehört und b' mit dem zu u_3 gehörenden Paare. Diese Tripel stellen zwei Coincidenzen vor.

Um die beiden anderen zu finden, betrachten wir das Strahlbüschel in e' und das zu ihm projective Kegelschnittbüschel von Σ_v. Die beiden erzeugen eine Curve vierter Ordnung, welche in $c' a'$, $c' b'$ und einen Kegelschnitt zerfällt, der d und $(c)_4$ enthält und aus $a' b'$ die gesuchten Coïncidenzen ausschneiden wird. Dieser Kegelschnitt gehört aber dem Netze des Σ_v an, die Schnittpunkte werden ein Paar der quadratischen Involution auf $a' b'$ (Nr. 3) sein. Da der Kegelschnitt sich nach $\Sigma_{v'}$ in $c\, d$ umsetzt, so folgt:

Es gibt ausser d noch neun Punkte v, welche mit ihren entsprechenden v'' zusammenfallen, a', b', c', ferner auf den Seiten dieses Dreieckes σ_1, τ_1, υ_1 und die ihnen in den quadratischen Involutionen conjugirten Punkte σ_2, τ_2, υ_2.

Die durch c' gehenden Strahlen des Systemes $\Sigma_{v''}$ entsprechen Curven Ψ_3 durch c' und werden auf die Tangenten derselben in c' projectiv bezogen sein. $c'\, a'$ und $c'\, b'$ sind jedenfalls Doppelstrahlen dieser Projectivität. Um die Tangente einer Ψ_3 in c' zu finden, hat man in der in Nr. 9 durchgeführten Erzeugung der Ψ_3 die dem $c'\,(c)_4$ entsprechende g zu suchen, demnach den Schnittpunkt von dem die Gerade v'' in c' berührenden A und von $e\, d$ mit c' zu verbinden. Jener Ψ_3, die ϑ_c berührt, entspricht $c'\, c$, die Projectivität der Strahlbüschel ist dieselbe, wie für die Transformation v—v'.

Hat man durch Construction der Λ_2, B_2, Γ_2 das Netz der Ψ_3 festgelegt, so ist es mit Hilfe dieses Artikels leicht, zu einer Geraden v'' die Ψ_3 zu construiren, indem man die Schnittpunkte der v'' mit den $a'\, b'$, $b'\, c'$, $c'\, a'$ nach Σ_v umsetzt. Ebenso wird man zur Aufsuchung der Punktgruppe v bei gegebenen v'' die Verbindungslinien von v'' mit a', b', c' nach Σ_v umsetzen.

13. Das Strahlbüschel mit dem Scheitel v'' ist auf das ihm entsprechende Büschel Ψ_3 projectiv bezogen und erzeugt mit ihm eine Curve vierter Ordnung, K_4, welche gemäss Nr. 9 und 12 durch d, σ_1, τ_1, υ_1, σ_2, τ_2, υ_2, a', b', c' gehen muss. Sie enthält überdies v' und die zu ihm gehörige Gruppe v. Die K_4 für alle v'' der Ebene bilden ein Netz, denn soll K_4 durch p gehen, so muss vermöge der Erzeugung v'' auf der Geraden liegen, welche p mit dem entsprechenden Punkte von $\Sigma_{v''}$ verbindet, und soll

K_4 durch zwei Punkte gehen, so ist ihr v'' durch den Schnitt zweier Geraden eindeutig festgestellt. Nimmt man aber v'' in c', so zerfällt K_4 in $c'\,a'$ und $c'\,b'$, folglich noch in den Kegelschnitt $d\,(c)_4$. Derselbe geht aber durch die verbundenen Punkte $(d)_3$ von d.

Daher:

Die Curven K_4 sind in dem durch die Curven

$$\begin{array}{lll} \overline{a'\,b'},\ \overline{a'\,c'}, & \text{Kegelschnitt} & d\,(a)_4 \\ \overline{b'\,c'},\ \overline{b'\,a'}, & \quad " & d\,(b)_4 \\ \overline{c'\,a'},\ \overline{c'\,b'}, & \quad " & d\,(c)_4 \end{array}$$

construirten Netze enthalten und haben demnach die Punkte d, $(d)_3$, $a'\,b'$, c' und die sechs σ, τ, υ gemeinsam.

Diese 13 Punkte haben also solche Lage, dass sie nicht ein Büschel, sondern ein Netz von Curven vierter Ordnung bestimmen. [1] Die Bedingungen für ihre gegenseitige Lage sind leicht zu erkennen.

Aus 12. folgt: Die zum selben Punkte v'' gehörigen Curven K_3 und K_4 berühren sich in a', b', c' und: Die Curven dritter Ordnung des Büschels $d\,(d)_3\,c'\,\sigma_1\,\sigma_2\,\tau_1\,\tau_2$ scheiden auf Γ_2 dieselbe Involution sechsten Grades aus, wie die Curven Ψ_3.

III.

14. Wird, wenn eine Collineation durch v individualisirt ist, die Anwendung derselben wiederholt, so entspricht dem v'' ein v''', diesem $v^{(n)}$ u. s. w., bis man zu $v^{(n)}$, dem $(n+1)$-ten Transformirten von d gelangt. Ist umgekehrt $v^{(n)}$ gegeben, so kann man fragen, welche v zu diesem $v^{(n)}$ hinführen. Zur Lösung dieser Aufgabe hätte man in der bei I und II benützten Art weiterzugehen und würde so zu der Verwandtschaft $v - v^{(n-1)}$

---

[1] Man kennt bereits in den 10 Eckpunkten eines einem Kegelschnitte umgeschriebenen Fünfseites zusammen mit den drei Eckpunkten eines demselben Kegelschnitte umgeschriebenen Dreieckes, ein solches System von 13 Punkten.

gelangen. Wir wollen diese als gefunden ansehen und zeigen, dass die für dieselbe in den folgenden Betrachtungen vorausgesetzten Eigenschaften zu Analoga für die Transformation $v - r^{(n)}$ führen, wodurch die Richtigkeit der für diese aufgestellten Resultate nachgewiesen sein wird, da für $n = 1, 2$ die Ableitung wirklich dargethan wurde.

$v^{(n)}$ bewege sich auf einer Geraden $\upsilon^{(n)}$ durch a'. Wir erhielten $v^{(n)}$ aus $v^{(n-1)}$, indem der zu dem zu Grunde liegenden v gehörende A mit $v^{(n-1)}\,a$ in $h_{(n)}$ geschnitten und $h_{(n)}$ mit a' verbunden wurde. Die Gerade $h_{(n)}\,a'$ traf die Analoge $i_{(n)}\,b'$ in $v^{(n)}$. Wählen wir nun einen beliebigen A und treffe derselbe die $\upsilon^{(n)}$ in einem Punkte $h_{(n)}$, so wird $a\,h_{(n)}$ einige $v_{(n-1)}$ enthalten, deren $v^{(n)}$ auf $\upsilon^{(n)}$ liegen. Wird daher $a\,h_{(n)}$ aus dem Systeme $\Sigma_{v}(n-1)$ nach der als bekannt vorausgesetzten Transformation in Σ_{v} transformirt, so erhalten wir eine Curve n-ter Ordnung Ψ_n eines bestimmten Netzes, auf welcher gewisse zu Punkten $v^{(n)}$ von $\upsilon^{(n)}$ gehörige v liegen müssen. Andererseits trifft die A die Gerade $a\,d$ in einem Punkte γ, dessen Verbindungslinie mit a' gemäss der Definition von A diejenigen v enthält, welchen A zugehört, also auch diejenigen v, welche $v^{(n-1)}$ von $a\,h_{(n)}$ liefern und die Schnittpunkte von Ψ_n mit $\gamma\,a'$ sind v, deren $v^{(n)}$ auf $\upsilon^{(n)}$ fallen. Wird nun A in seinem Büschel bewegt, so beschreiben $\gamma\,a'$, sowie $a\,h_{(n)}$ und Ψ_n dazu projective Büschel. Die Büschel $\gamma\,a'$ und Ψ_n, wobei die Scheitel des letzteren die Punkte $(a)_{(n-1)^2}$ sind, das heisst jene Punkte v, deren $v^{(n-1)}$ nach a fällt, erzeugen eine Curve $(n+1)$. Ordnung, welche a', $(a)_{(n-1)^2}$ enthält. Wird A mit $\overline{a'b'}\,\overline{ac}$ oder $\overline{a'c'}\,\overline{ab}$ identisch, so kommt $h_{(n)}$ nach $\overline{ac}$ oder $\overline{ab}$, die Ψ_n wird die Curve B_n oder Γ_n, welche in der vorhergehenden Transformation nach $\overline{ac}$ oder $\overline{ab}$ führt, und γ liegt auf $a'\,b'$ oder $a'\,c'$; die erzeugte Curve enthält also die Schnittpunkte von $\overline{a'\,b'}$ mit Γ_n und von $a'\,c'$ mit B_n.

Dreht sich $\upsilon^{(n)}$ um a', so beschreibt die Curve ein Büschel mit den genannten

$$1 + n^2 + 2n = (n + 1)^2$$

Punkten als Scheiteln, in welchen die zerfallenden Curven $a'\,b'$, Γ_n und $a'\,c'$, B_n enthalten sind.

Gleiches kann für c' ausgeführt werden. Die Curven des hiedurch erhaltenen Büschels $(n+1)$ Ordnung schneiden die des

vorigen in den Gruppen von je $(n+1)^2$ Punkten v, welche den einzelnen v' entsprechen. Diese Gruppen sind verbundene Gruppen in einem Netze, da die beiden Büschel eine gemeinsame Curve haben.

Einer beliebigen Geraden $v^{(n)}$ von $\Sigma_{v^{(n)}}$ entspricht in Σ_v das Erzeugniss zweier projectiver Curvenbüschel, die eine Curve entsprechend gemein haben.

Aus allem folgt:

Sind drei Paare entsprechender Punkte aa', bb', cc' einer Collineation gegeben, so kann man einem festen Punkte d n^2 Punkte v entsprechen lassen, um von d nach der n-ten Transformation in einen gegebenen Punkt $v^{(n-1)}$ zu gelangen. Die n^2 Punkte sind verbundene Punkte in einem Netze von Curven n-Ordnung, Ψ_n, welches in folgender Art construirt wird.

Man suche in der Transformation v—v' die Curven Ψ_2, welche den Geraden ab, bc, ca, entsprechen, in dem Netze Ψ_3, das durch $a'b'$, Γ_2.... constituirt wird, die Curven Λ_3, B_3, Γ_3, die nach der Transformation v—v'' die ab liefern u. s. w., endlich in dem Netze der Ψ^{n-1} jene Curven, Λ_{n-1}, B_{n-1}, Γ_{n-1}, die nach der Transformation v—$v^{(n-1)}$ die ac, ca, ab geben, so constituiren die drei Curven n. Ordnung

$$\overline{b'c'},\ \Lambda_{n-1};\quad \overline{c'a'},\ B_{n-1},\quad \overline{a'b'},\ \Gamma_{n-1};$$

das Netz der Ψ_n.

Bewegt sich $v^{(n)}$ auf einer Geraden, so bewegt sich v auf einer Ψ_n.

Zu bemerken ist, dass das Netz der Ψ_n wegen der drei zerfallenden Curven und wegen des Umstandes, dass die Theile Λ_{n-1}, B_{n-1}, Γ_{n-1}, ein Netz constituiren, welchem die Geraden $a'b'$, $b'c'$, $c'a'$ selbst angehören, nicht allgemein ist. Ausserdem ist das Netz der Form und Lage nach, schon für $n > 2$ nicht von der Lage des Punktes d unabhängig.

15. Lassen wir $v^{(n)}$ mit d zusammenfallen, und rechnen jene Collineation nicht, welche in d einen Doppelpunkt hat, so folgt:

Die dem d im Netze der Ψ_n conjugirten n^2-1 Punkte τ sind jene, welche ihn nach der n-ten Transformation in sich zurückführen.

Diese Punkte mögen mit $(d)_{n^2-1}$ bezeichnet werden. Es ist hier ein Umstand zu erwähnen, welcher eine sehr eigenthümliche Natur der Netze Ψ_n vermuthen lässt und einen interessanten Zusammenhang dieser Untersuchungen mit der Zahlentheorie sichtbar macht.

Sei nämlich f ein Factor von n, und $(d)_{f^2-1}$ seien die dem d im Netze Ψ_f conjugirten Punkte. Dann führt jeder dieser Punkte den d nach f, folglich auch nach $q.f=n$ Transformationen in sich zurück, die $(d)_{f^2-1}$ müssen in den $(d)_{n^2-1}$ enthalten sein.

Daher:

Die Netze Ψ haben die Eigenthümlichkeit, dass die zu d in einem Netze Ψ_m conjugirten Punkte auch unter den dem d in Ψ_n conjugirten Punkten enthalten sind, wenn m ein Factor von n ist.

Unter den $(d)_{n^2-1}$ sind nun auch die Punkte enthalten, welche d erst nach der n-ten Transformation zurückbringen und nicht früher. Um die Zahl H_n derselben zu finden, hat man dem Gesagten zufolge, die Gleichung

$$n^2-1=H_n+\Sigma H_f$$

wo die Summe über sämmtliliche einfachen und zusammengesetzten Factoren f von n auszudehnen ist.

Es ist dies eine Functionalgleichung, aus welcher man für die Form der Function H_n durch eine ziemlich umständliche und daher hier übergangene Rechnung [1] findet:

$$H_n=(n^2-1)-\Sigma\left(\frac{n^2}{f_i^2}-1\right)+\Sigma\left(\frac{n^2}{f_i^2 f_k^2}-1\right)\ldots\ldots+$$
$$+(-1)^\nu\,\Sigma\left(\frac{n^2}{f_1^2\ldots f_\nu^2}-1\right)$$

unter der Voraussetzung, dass $f_1\ldots f_\nu$ die Primfactoren von n sind.

[1] Vergl. des Verfassers Aufsatz in den: Annali di Matematica, Bd. X.

Es gibt

$$H_n = n^2 - \Sigma \frac{n^2}{f_i^2} + \Sigma \frac{n^2}{f_{i_1}^2 f_{i_2}^2} - \ldots + (-1)^\nu \Sigma \frac{n^2}{f_{i_1}^2 \ldots f_{i_\nu}^2}$$

Punkte v, welche d erst nach der n-ten Transformation in sich zurückführen.

16. Die Curven Ψ_n schneiden auf $a'\,b'$ eine Involution n-ten Grades aus, welche der Punktreihe $a'\,b'$ entspricht und daher mit dieser $n+1$ Coïncidenzen hervorbringt. Zwei hiervon sind a', b'. Das Strahlbüschel $\upsilon^{(n)}$ in c'' erzeugt mit dem ihm entsprechenden Ψ_n Büschel eine Curve $n+1$. Ordnung, welche in $\overline{c'\,b'}$, $\overline{c'\,a'}$ und eine n—1. Ordnung zerfällt, welche die Punkte $(c)_{(n-1)^2}$ enthalten muss, gemäss Artikel 14, daher eine Ψ_{n-1} ist. Dieselbe schneidet aber auf $a'\,b'$ die übrigen $n-1$ Coïncidenzen aus. Sie ist jene, deren $\upsilon^{(n)}$ die Gerade $d\,a$ ist.

Da der Schnittpunkt dieser Geraden mit $a'\,b'$, das ist v_1 einer dieser Punkte sein muss (vgl. I und unseren Beweisgang), so folgt:

Ausser den $a'b'c'$ gibt es auf jeder Seite dieses Dreieckes noch $n-1$ Punkte v, die mit ihrem entsprechenden $v^{(n-1)}$ zusammenfallen. Dieselben bilden jene Gruppe der auf $a'\,b'$ liegenden und von dem Netze Ψ_{n-1} ausgeschnittenen Involution, von der $v_1 \equiv (c\,d\; a'\,b')\ldots$ Bestandtheile sind.

Um die Tangente einer Ψ_n in c' zu construiren, hat man den Schnittpunkt des Kegelschnittes A, welcher die $\upsilon^{(n)}$ in c' berührt, und der $d\,c$ mit c' zu verbinden. Die Projectivität zwischen den Strahlen $\upsilon^{(n)}$ durch c' und den dortigen Tangenten der Ψ_n ist also unabhängig von n und dieselbe wie in I.

Die Hesse'sche Curve der Ψ_n ist die Doppelcurve des n^2-deutigen Systemes und transformirt sich in die Übergangscurve H' $3n\,(n-1)$-ter Ordnung des eindeutigen Systemes $\Sigma_{v^{(n)}}$. Einer Geraden von Σ_v entspricht in $\Sigma_{v'}$ eine Curve n Ordnung, die H' in $3\,(n-1)$ variablen Punkten berührt und $\frac{1}{2}\,(n-1)\,(n-2)$ variable Doppelpunkte besitzt, die von den auf der Geraden liegenden Paaren verbundener Punkte herrühren.

17. **Ist v angenommen, so ist dadurch der Kegelschnitt A bestimmt; wird derselbe von $v^{(n-1)}a$ in $h^{(n-1)}$ getroffen, so liegt auf $a\,h'^{(n-1)}$ der Punkt $v^{(n)}$.**

Jedem v entspricht so ein $h^{(n-1)}$, ebenso $k^{(n-1)}$ und $i^{(n-1)}$. **Man kann** analog dem Art. 1 diese Punkte zur Herleitung der Verwandtschaft v—$v^{(n)}$ benützen, wesshalb die Beziehung zwischen v und $h^{(n-1)}$ festgestellt werden möge. Bewegt sich $v^{(n-1)}$ auf einer Geraden durch a, so bewegt sich $h^{(n)}$ auf derselben Geraden und v auf einer Ψ_{n-1}. Soll $h^{(n-1)}$ auf einem A fortrücken, so muss sich v auf einer Geraden durch a' bewegen; jedem $h^{(n-1)}$ entsprechen folglich $n-1$ Punkte v, welche allineirt sind mit a' und auf einer Curve des Büschels $(a)_{(n-1)^2}$ liegen. Die Verwandtschaft $h^{(n-1)}$—v ist ein-$(n-1)$-deutig.

18. Verallgemeinerung. Es seien ausser den Paaren aa', bb', cc' zwei Punkte d, e gegeben. Lässt man d einem d' entsprechen, so ist eine Collineation bestimmt, welche dem e einen e' zuweist. Bewegt sich d' auf einer Geraden, durch a', so bleibt A, mithin der dem $e\,a$ entsprechende Strahl constant. Bewegt sich also d' auf Geraden durch a', b', c', so bewegt sich e' auch auf Geraden durch a', b', c'. Die Strahlen $a'\,b'$, $a'\,c'$ entsprechen sich selbst; beschreibt daher d' eine beliebige Gerade, so werden die Strahlbüschel $a'\,e'$, $b'\,e'$ durch sie perspectiv auf einander bezogen und e' beschreibt daher ebenfalls eine Gerade:

Zwischen den Punkten d', e' besteht eine Collineation mit den Doppelpunkten a', b', c'.

Man braucht nunmehr bloss die nach I, II, III für e construirten Netze Ψ aus dem Systeme e' nach d' vermöge dieser Collineation zu übertragen, um die Aufgabe zu lösen:

Es sind die n^2 Punkte d' zu construiren, deren jeder eine Collineation bestimmt, die einen anderen Punkt e nach n-maliger Anwendung in einen gegebenen Punkt $e^{(n)}$ überführt.

Sind ausser aa', bb', cc' ein Punkt d und eine Gerade g gegeben, so bestimmt eine der g entsprechende g' die Collineation, somit auch den d' und umgekehrt. Beschreibt d' eine Gerade, so beschreiben die entsprechenden e', f' zweier festen Punkte e, f auf g zwei Punktreihen, welche einen dem Vorhergehenden

zufolge in das Dreieck $a' b' c'$ einbeschriebenen Kegelschnitt erzeugen.

Man findet so:

Die einer festen Geraden und einem festen Punkte in dem Netze von Collineationen entsprechenden Geraden und Punkte stehen in quadratischer Verwandtschaft, die in beiden Systemen $a' b' c'$ zum Hauptdreiecke hat.

Diese Bemerkung kann aber sofort dienen, um die Verwandtschaft zwischen $d^{(n)}$ und g' oder $g^{(n)}$ und d' oder $d^{(n)}$ und $g^{(n)}$ zu untersuchen, wo $d^{(n)}$, $g^{(n)}$ die n. Transformirten ihrer Gebilde sind.

19. Was das Verhalten der in allen Collineationen des Netzes auftretenden Doppelpunktstripel zu den Punkten d' betrifft, so unterlasse ich hier die Herleitung der folgenden Resultate, da sie in derselben Form bei analogen Untersuchungen über quadratische Transformationen auftritt, auf die ich zurückzukommen hoffe.

Bewegt sich d' auf einer Geraden, so bewegen sich die Doppelpunkte auf einer Curve dritter Ordnung, welche $a' b' c'$ sowie die Schnittpunkte $(a' b', a b)$, $(b' c', b c)$, $(c' a', c a)$ enthält. Diese Curven dritter Ordnung bilden ein Netz, das drei Büschel zerfallender Curven enthält, nämlich $a' b'$, mit je einem Kegelschnitte des Büschels $c', c, (c' a', c a), (c' b', c b)$ und analog für $b' c'$ und $c' a'$.

Beschreibt ein Doppelpunkt eine Gerade, so durchlaufen die beiden anderen Doppelpunkte eine Curve fünfter Ordnung, welche $(a' b', a b)^2$, $(b' c', b c)^2$, $(c' a', e a)^2$, a, b, c, a', b', c' enthält und d' beschreibt eine Curve dritter Ordnung, welche a, b, c enthält und eine feste Curve sechster Ordnung (Übergangscurve) in drei variablen Punkten berührt, überdies einen variablen Doppelpunkt hat.

Zwischen den Doppelgeraden und den einer festen g entsprechenden g' besteht die zur eben beschriebenen reciproke Verwandtschaft.

Eine andere Frage ist diese: Durch die Annahme einer Doppelgeraden wird die Collineation und somit der gegen-

überliegende Doppelpunkt festgestellt, sowie umgekehrt. Zwischen diesen beiden besteht also jedenfalls rationale Abhängigkeit. Wir nehmen eine feste Hilfsgerade γ. Durchläuft nun die Doppelgerade ein Strahlbüschel, so beschreibt γ' eine Curve dritter Classe, welche $a'\,b'$, $b'\,c'$, $c'\,a'$ berührt, d' durchläuft dann nach 19. eine Curve dritter Ordnung, welche a', b', c' enthält, die Doppelpunkte bewegen sich daher auf einer Curve sechster Ordnung. Dieselbe muss nothwendig zerfallen: in die gesuchte Curve und in jene, auf der sich die in den Doppelgeraden selbst auftretenden Doppelpunkte finden. Die letztere ist von der vierten Ordnung, die erstere also ein Kegelschnitt. Dies gibt das interessante Resultat:

In dem durch die Punktepaare aa', bb', cc' bestimmten Netze von Collineationen besteht zwischen den Doppelgeraden derselben und den ihnen gegenüber liegenden Doppelpunkten eine quadratische Verwandtschaft. Die Hauptdreiecke sind durch $a\,a'$, $b\,b'$, $c\,c'$ und $(b'\,c', b\,c)$, $(c'\,a', c\,a)$, $(a'\,b', a\,b)$ gebildet.

Als Coïncidenzcurve tritt eine Curve dritter Ordnung auf, welche der Ort der Doppelpunkte sein muss, welche in ihren Collineationen für zwei unendlich nahe gerückte gelten.

20. Periodische Collineationen. Wir haben in Artikel 15 n^2-1 Collineationen gefunden, welche d nach n Transformationen in sich zurückführen. Es ist nun evident, dass eine lineare Transformation die ganze Ebene in sich zurückführt, sobald dies für einen Punkt der Fall ist, wenn nur nicht die sämmtlichen Transformirten desselben auf einer Geraden liegen. Diese würde nur eine cyclische Doppelgerade sein.

Es ist daher zu untersuchen, wie viele der n^2-1 Punkte auf Rechnung dieser partiell-periodischen Collineationen zu nehmen sind. Zur Erledigung dieser Frage verlegen wir d nach a'. Dann wird die in a' laut Art. 4 vorhandene Projectivität eine Identität, denn ϑ_a fällt mit $a'\,a$ zusammen. Folglich entspricht der Strahl $a'\,a$ von $\Sigma_{v'}$ dem Geradenpaare $a\,a'$, $t_1\,u_1$ in Σ_v, das Quadrupel $(a)_4$ liegt auf diesem Geradenpaare und vertheilt sich demnach zu zweien auf $a\,a'$ und $t_1\,u_1$. Die ersteren bewirken, dass $a\,a'$ Doppelgerade wird, da drei successive Punkte in dieser Geraden liegen. Die anderen zwei rufen periodische Colli-

neationen hervor; von den acht in Art. 9 erhaltenen sind also auch nur zwei periodisch.

Im Netze Ψ_3 besteht die zu a' gehörige Gruppe aus a', $(a)_4$, je zwei Punkten auf $a'c'$ und auf $a'b'$. Drei Scheitel liegen auf aa' und die Büschelcurve, welche aa' in a' berührt und der aa' selbst entspricht, zerfällt in aa' und einen Kegelschnitt π_2. Von den Punkten $(a)g$ fallen drei auf aa' und sechs auf π_2, nur diese früheren zu periodischen Collineationen.

In gleicher Art fortschreitend, findet man, dass im Netze Ψ_{n-1} die zu a' gehörige Gruppe aus a', $n-2$ anderen auf aa' liegenden Punkten [Bestandtheilen von $(a)_{(n-2)^2}$] und weiteren $(n-1)(n-2)$ Punkten bestehe. Die von aa' in a' berührte, der aa' von $\Sigma_{\upsilon(n-1)}$ entsprechende Curve zerfällt in aa' und eine Curve $n-2$. Ordnung π_{n-2}. Von den Punkten $(a)_{(n-1)^2}$ liegen folglich $n-1$ auf aa' und jene $(n-1)(n-2)$, welche periodische Collineationen liefern, auf π_{n-2}. Diese Collinealionen führen a' nach $n-1$ Transformationen nach a^2, also nach n in a' zurück.

In unserem Netze gibt es $(n-1)(n-2)$ [periodische] Collineationen, durch welche jeder Punkt der Ebene nach der n. Transformation in sich zurückgeführt wird.

Es ist hier jedoch dieselbe Überlegung anzustellen, wie in Art. 15. In diesen Collineationen sind eben auch solche enthalten, welche die Ebene schon nach f Transformation reproduciren, sofern f Factor von n ist. Durch eine ähnliche Rechnung erhält man aus der Functionalgleichung

$$(n-1)(n-2) = P_n + \Sigma P_f$$

wo über alle Factoren f von n zu summiren ist, den Werth von P_n.

In unserem Netze gibt es

$$P_n = \left(n^2 - \Sigma\frac{n^2}{f_i^2} + \Sigma\frac{n^2}{f_i^2 f_j^2} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n^2}{f_1^2 f_2^2 \cdots f_\nu^2}\right) -$$
$$-3\left(n - \Sigma\frac{n}{f_i} + \Sigma\frac{n}{f_i f_j} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n}{f_1 f_2 \cdots f_\nu}\right)$$

Collineationen, welche periodisch mit dem Index n

sind, d. h. die Ebene erst nach n-maliger Anwendung in sich rücktransformiren.[1]

Zugleich folgt:

Die dem Punkte a', b' oder c' in jenen $(n-1)$ $(n-2)$ Collineationen entsprechenden Punkte liegen auf einer Curve $n-2$. Ordnung. Dieselbe Curve enthält auch die dem a', b' oder c' in den $(n-2)$ $(n-3)$ periodischen Collineationen, die zu $n-1$ gehören, entsprechenden Punkte, da π_{n-2} einen Theil von $(a)_{(n-2)^2}$ tragen muss.

Vermöge des in I, II, III Auseinandergesetzten ist die Construction dieser Punkte, also der Collineationen selbst, principiell erledigt.

21. Von den verbundenen Punkten des d entsprechen $3(n-1)$ solchen Collineationen, die nur eine periodische Doppelgerade besitzen. Diese geht dann natürlich durch d. Die Punktprojectivität auf den Doppelgeraden ist eine cyclische, und da wir auch hier analoge Betrachtungen wie in Art. 15 anzustellen haben, schliessen wir:

Die Geraden, welche drei gegebene Geradenpaare in drei Punktepaaren schneiden, die als entsprechende Punktepaare eine cyclisch-projective Punktreihe mit dem Index n (mit n-punktigen Cyclen) constituiren, umhüllen eine Curve der Classe

$$3\left(n-\Sigma\frac{n}{f_i}+\Sigma\frac{n}{f_i f_j}-\ldots+(-1)^{\nu}\frac{n}{f_1 f_2\cdots f_\nu}\right)=z,$$

$$n=f_1^{m_1} f_2^{m_2}\cdots\cdots f_\nu^{m_\nu}$$

[1] Im Obigen ist die Sache nicht eigentlich direct behandelt worden. Es müssten sich diese Resultate bei beliebig gelassenem d aus der jedenfalls merkwürdigen Natur der Netze Ψ ergeben. — Auf zwei andere Fragen möchte ich mir erlauben, aufmerksam zu machen:

1. Derartige Lagen von aa', bb', cc' anzugeben, für welche das Netz nur periodische Collineationen enthält.

2. Die periodischen Collineationen mit demselben Index können noch verschiedener Natur sein, es sind hiernach die verschiedenen in P_n enthaltenen Anzahlen zu trennen.

Durch a' geht keine Tangente dieser Curve J ausser $a'a$, $a'b'$, $a'c'$. aa' findet man zunächst als $(n-1)$-fach, daher auch $a'b'$, $a'c'$ und durch die nothwendige Reduction folgt:

Die Curve J hat die neun Geraden $ab, a'b', \ldots,$ aa', bb', cc' zu

$$\left(n-\Sigma\frac{n}{f_i}+\Sigma\frac{n}{f_i f_j}-\ldots+(-1)^v\frac{n}{f_1 f_2\ldots f_v}\right)=\frac{z}{3}$$

fachen Tangenten, ist also vom Geschlechte $\frac{1}{2}(z-1)$ $(z-2)-9.\frac{1}{2.3}\,z\left(\frac{1}{3}z-1\right)=1$ und der Ordnung $2z$.

Für $n=2$ erhält man die Cayley'sche Curve (Artikel 3), für $n=3$, 4 Curven sechster Classe mit neun Doppeltangenten.[1]

Die Curve J ist auch der Ort der Punkte d, von deren verbundenen Punkten zwei zusammenfallen, so dass die durch d gehenden Ψ_n sich berühren.

Überträgt man die J nach der Art. 19 am Eingange gegebenen Transformation, so erhält man den Ort jener Doppelpunkte, welche in ihren Collineationen cyclische Strahlbüschel tragen. Derselbe wird von der Ordnung $2z-3.\frac{z}{3}$ sein, da J die Hauptgeraden berührt, das ist z, wie es der Reciprocität wegen sein muss.

22. Die zwei periodischen Collineationen für $n=3$ kann man einfach construiren. Die dem a' entsprechenden $\alpha_1\beta_1$ liegen auf t_1u_1. Reciprok hat man, dass die der Geraden $b'c'$ entsprechenden durch den Punkt $(b'c, c'b)$ gehen. Diese enthalten aber respective $\beta_1\gamma_1$, $\beta_2\gamma_2$, daher:

Bildet man aus abc und $a'b'c'$ zwei neue Dreiecke, indem man einerseits die Schnittpunkte,

$$(b'c, c'b),\quad (c'a, a'c),\quad (a'b\; b'a),$$

---

[1] Die Curve J des Art. 21 zerfällt in $\frac{1}{2}\varphi(n)$ Curven sechster Classe von denen jede in $ab, a'b'; \ldots, aa', bb', cc'$ zu Doppeltangenten hat.

Den Beweis für diese nachträglich gemachte Bemerkung werde ich demnächst verbringen.

Ebenso zerfällt die erste Curve auf S. 29 in $\frac{1}{2}\varphi(n)$ Curven sechster Ordnung und die Strahlencongruenz auf S. 42, die Devellopable auf S. 44, die Fläche Θ_n (S. 45), die Curve A_n (S. 46), in bezügliche Gebilde niederen Grades.

andererseits die Verbindungslinien
$\overline{(a'c', ab)}, \overline{(a'b', ac)}, \overline{(b'a', bc)}\ \overline{(b'c', ba)}\ \overline{(c'b', ca)}\ \overline{(c'a', cb)}$
construirt, so sind die beiden Dreiecke, welche dem ersteren umgeschrieben und gleichzeitig dem letzteren eingeschrieben sind, jene, die dem $a'b'c'$ in den beiden periodischen Collineationen entsprechen.

Zugleich aber folgt:

Ein beliebiges Dreieck wird durch eine lineare Transformation, welche die Ebene nach drei Anwendungen reproducirt, in zwei andere übergeführt. Jedes dieser drei Dreiecke hat zu den beiden übrigen die eben erwähnte Beziehung.

23. Welchen Punkten v muss man d entsprechen machen, damit dv eine Doppelgerade der hiedurch bestimmten Collineation wird? Dann muss v' mit d, v in einer Geraden liegen, also treffen die Geraden durch d die entsprechenden Kegelschnitte Ψ_2 in den fraglichen Punkten, welche somit eine Curve dritter Ordnung Γ_3 erfüllen, die d^2, a', b', c', σ_1, τ_1, υ_1 enthält.

Auf Ψ_3 werden auch jene v liegen, welche die oben erwähnten partiell-periodischen Collineationen hervorrufen: Von den n^2-1 mit d im Netze Ψ_n verbundenen Punkten liegen $3(n-1)$ auf der Curve Γ_3. Wird daher die Γ_3 aus dem n^2-deutigen Systeme Σ_v nach $\Sigma_{v^{(n)}}$ übersetzt, so ergibt sich eine Curve $3n$.-Ordnung mit einem $3(n-1)+2=3n-1$-fachen Punkte in d.

In anderen Worten:

„Die derselben Geraden durch d in allen möglichen Systemen Σ_v entsprechenden Curven Ψ_n schneiden sich in einem bestimmten Punkte der Geraden."

Die Geraden durch d erzeugen mit den ihnen entsprechenden Ψ_n vermöge ihrer projectiven Beziehung zu denselben eine Curve $(n+1)$. Ordnung, die d zum Doppelpunkte haben und a', b', c', σ_1, τ_1, υ_1 enthalten muss. Diese Curve kann als der Ort jener v aufgefasst werden, welche mit ihren $v^{(n)}$ auf einer Geraden durch d liegen. Unter diese gehören auch die Punkte von Γ_3, da deren sämmtliche $v^{(n)}$ auf einer Geraden durch d sind. Von der C_{n+1} trennt sich also die Γ_3 ab. Wir wollen den auf Γ_3 befindlichen Theil der Gruppe $(d)_{n^2-1}$ mit $(d)'_n$, den anderen mit $(d)''_n$ bezeichnen.

Dann folgt:

Die $(n-1)$ $(n-2)$ Punkte $(d)''_n$ liegen auf einer Curve $(n-2)$. Ordnung.

Für $n = 3$ bekommt man eine Gerade. Aus Betrachtung der Geraden da, db, dc folgt:

Die Punkte, in denen die den Geraden da, db, dc in Σ_0 entsprechenden Kegelschnitte von den Geraden da', db', dc' getroffen werden, liegen in einer Geraden δ.

Ferner: Die Punkte, welche d in den zwei periodischen Collineationen entsprechen, bilden das auf δ fallende Paar verbundener Punkte im Netze Ψ_3.

Hierin liegt eine einfache Construction dieser beiden Punkte.

Durch die Geraden von d sind ihre entsprechenden Ψ_{n_1} und Ψ_{n_2} ebenfalls projectiv auf einander bezogen, und erzeugen daher eine Curve $n_1 + n_2$-ter Ordnung, von welcher sich wieder Γ_3 absondern muss. Die $C_{n_1+n_2-3}$ wird der Ort jener v sein, welche die n_1- und n_2-te Transformirten von d auf eine Gerade durch d bringen. Diese Curve enthält die $(d)'_\Theta$, wo Θ der grösste gemeinsame Divisor von n_1, n_2, ferner die $(d)''_{n_1}$ und $(d)''_{n_2}$, die in beiden Gruppen enthaltenen $(d)''_\Theta$ aber doppelt.

Wenn $n_2 = 2n_1$, so tritt der interessante Umstand hinzu, dass auf derselben Geraden auch der $3n_1$-, $4n_1$- . . . λn_1-te Transformirte sich befinden;[1] daher folgt:

Die Curve $C_{\lambda n_1, \mu n_1}$ zerfällt jedenfalls in die Cure $C_{n_1, 2n_1}$ und eine andere, mögen λ, μ beliebige Zahlen bedeuten.

Die Curve $C_{n_1, 2n_1}$ selbst ist von der Ordnung $3(n_1 - 1)$. Jedoch ist zu bemerken, dass auch in ihr wieder Partialcurven enthalten sein werden, wenn n_1 Factoren hat. Denn ist f ein Factor von n_1 und liegen in einer Collineation die f., $2f$., . . . Transformirte auf einer Geraden durch d, so liegen auf dieser *a fortiori* die n_1, $2n$,... Transformirten. Ich habe überdies a. a. O. gezeigt, dass solche Collineationen mit den partiell-periodischen Collineationen identisch sind; wir können daher den Satz aussprechen

Die Punkte, welche einem festen Punkte in den sämmtlichen partiell-periodischen Collineationen mit

---

[1] Vgl. des Verf. Aufsatz: Bemerkung über lineare Transformation.

dem Index unseres Netzes entsprechen, erfüllen eine Curve der Ordnung

$$3\left(n - \Sigma \frac{n}{f_i} + \Sigma \frac{n}{f_i f_j} - \ldots + (-1)^{\nu} \frac{n}{f_1 f_2 \ldots f_{\nu}}\right)$$

$$n = f_1^{m_1} f_2^{m_2} \ldots f_{\nu}^{m_{\nu}}.$$

Dies könnte auch mittelst der in 19 angeführten Transformationen hergeleitet werden. Die cyclischen Doppelpunkte befinden sich auf einer Curve der Ordnung z; die entsprechende Curve der v wird die Ordnung $3z$ haben, sich aber um $6 . \frac{z}{3}$ reduciren müssen, da die ersteren sechs Fundamentalpunkte $\frac{z}{3}$-fach enthält, also nur von der Ordnung z bleiben qu e. d.

Wir sehen nunmehr, dass sich auch von der Curve C_{n_1, n_2}, wenn f ein gemeinsamer Factor von n_1 ist, die Curve $C_{f, 2f}$, also überhaupt Curven in der Gesammtordnung $3(\Theta - 1)$ absondern müssen, wenn Θ der grösste gemeinsame Divisor von n_1, n_2:[1]

Die einem festen Punkte d in den sämmtlichen Collineationen des Netzes, in denen jeder Punkt mit seinem n_1-ten und n_2-ten Transformirten allineirt ist, entsprechenden Punkte, erfüllen eine Curve der Ordnung $n_1 + n_2 - 3\Theta$.

---

[1] Wir wollen für den Augenblick diese Θ-Reduction unbeachtet lassen. Suchen wir die Schnittpunkte zweier Curven C_{n_1, n_2} und C_{n_1, n_3} und subtrahiren die $3(\Theta_{n_1, n_2, n_3} - 1)$ auf Γ_3 liegenden, die $(n_1 - 1)(n_1 - 2)$ Punkte $(d)''_{n_1}$, die hierin enthaltenen Gruppen von $(\Theta_3 - 1)(\Theta_3 - 2)$, $(\Theta_2 - 1)(\Theta_2 - 2)$ Punkten nochmals, da es Doppelpunkte je einer C sind und noch die den Gruppen $(d)''_{n_1}$ und $(d)''_{n_2}$ gemeinsamen Punkte, so würde der Satz auszusprechen sein:

Es gibt in unserem Netze

$$n_2 n_3 + n_3 n_1 + n_1 n_2 - 3(n_1 + n_2 + n_3 - \Theta_{n_1} - \Theta_{n_2} - \Theta_{n_3} + \Theta_{n_1, n_2, n_3}) -$$
$$- (\Theta^2_{n_1} + \Theta^2_{n_2} + \Theta^2_{n_1}) + 4$$

Collineationen, in denen jeder Punkt mit seinem n_1, n_2 und n_3-ten Transformirten auf einer Geraden liegt. Diese Zahl bietet keine endgiltige Lösung dieser Frage, da in ihr, wie erwähnt, eine Reduction vernachlässigt ist.

24. Die zu einem Punkte d construirten Netze Ψ_n sind collinear aufeinander bezogen, indem sie den Geraden der Ebene entsprechen. Gehen drei entsprechende Ψ durch einen Punkt, z. B. Ψ_{n_1}, Ψ_{n_2}, Ψ_{n_3}, so ist dies ein v, für welchen v^{n_1}, v^{n_2}, v^{n_3} auf einer Geraden liegen. In seiner Collineation ist jeder Punkt mit seinem $n_2 - n_1 = \delta_2$ und $n_3 - n_1 = \delta_3$-ten Transformirten allineirt, wesshalb er ein Punkt von C_{δ_2, δ_3} sein muss. Die Punkte, in denen sich drei entsprechende Curven der drei Netze Ψ_{n_1}, Ψ_{n_2}, Ψ_{n_3} schneiden, erfüllen für beliebige n_1, aber gleiche Differenzen $n_2 - n_1$, $n_3 - n_1$ dieselbe Curve.

Die Curve $C_{\delta, 2\delta}$ ist der Ort der Punkte, durch welche Ψ_δ, $\Psi_{2\delta}, \ldots \Psi_{\mu\delta}, \ldots$ gehen, welche derselben Geraden der eindeutigen Systeme entsprechen.

Auf die Verallgemeinerung des Art. 13 möchte ich schliesslich noch hinweisen. Ein Strahlbüschel der Ebene erzeugt mit dem entsprechenden Ψ_n-Büschel eine C_{n+1}, welche die $a'b'c'$, die $(d)_{(n-1)_2}$ und die $n-1$ Coïncidenzpunkte auf jeder Seite des Dreieckes $a'b'c'$ enthält. Denn sie ist der Ort der Punkte v, welche mit ihren $v^{(n-1)}$ auf einer Geraden durch den festen Scheitel liegen. Die sämmtlichen C_{n+1} bilden ein Netz, daher:

Die $n^2 + n + 1$ Punkte $a'bc'$ $(d)_{(n-1)_2}$, $\sigma_{(n-1)}$, $\tau_{(n-1)}$, $\upsilon_{(n-1)}$, haben solche gegenseitige Beziehung, dass durch sie doppelt unendlich viele Curven $(n+1)$-ter Ordnung möglich sind.

Die Anzahl der Bedingungen, welche zwischen diesen Punkten existiren müssen, ist

$$n^2 + n + 1 - \frac{1}{2}(n+1)(n+4) + 2 = \frac{1}{2}(n-1)(n-2).$$

25. Durch Veränderung der Ausdrucksweise und durch Combination kann man die erhaltenen Resultate zu Zahlenangaben über zwei Bedingungen unterworfene Collineationen verwerthen. Einige mögen hier zusammengestellt werden:

Unter den Collineationen, welche drei Punktepaare aa', bb', cc' entsprechend machen, gibt es: $\mu\nu mn$, die einen Punkt d nach μ und einen anderen e nach ν successiven Anwendungen, respective auf eine

gegebene Curve der m-ten und eine der n-ten Ordnung bringen, also speciell $\mu\nu$, die d und e nach μ und ν wendungen auf zwei gegebene Geraden tragen;

$m\mu(\nu_1+\nu_2)$, welche einen Punkt d nach μ-maliger Anwendung auf eine Curve m-ter Ordnung bringen und gleichzeitig bewirken, dass der ν_1-te und ν_2-te Transformirte eines Punktes e: auf einer Geraden durch einen festen Punkt liegen oder durch zwei gegebene Gerade nach einem bestimmten Doppelverhältnisse getrennt werden;

$2\mu\nu mn$, die eine Gerade g nach der ν-ten Anwendung in die Tangente einer gegebenen Curve n-ter Classe umsetzen und einen Punkt d nach der μ-ten Anwendung auf eine gegebene Curve m-ter Ordnung bringen;

$2m\mu(\nu_1+\nu_2)$, welche d nach μ Transformationen auf eine Curve m-ter Ordnung bringen und bewirken, dass die ν_1-te und ν_2-te Transformirte einer Geraden g: sich auf einer festen Geraden schneiden oder eine gegebene Strecke nach gegebenem Doppelverhältnisse durchschneiden;

$3\mu mn$, welche d nach μ Anwendungen auf eine Curve m-ter Ordnung bringen und gleichzeitig auf einer gegebenen Curve n-ter Ordnung einen ihrer Doppelpunkte haben;

$6\mu mn$, welche g nach μ Anwendungen in eine Tangente einer Curve m-ter Classe verwandeln und einen Doppelpunkt auf einer C_n haben.

$z_n\mu m$ partiell-periodische Collineationen mit dem Index n, welche d nach μ Transformationen auf die C_m bringen;

$6\mu m$, in denen zwei Doppelpunkte zusammenfallen,[1] und die d nach μ-facher Anwendung auf die C_m bringen,

u. s. w.

---

[1] Lineare Transformationen zweiter Art nach Klein und Lie. Math. Ann., IV. Bd.

26. Was die analytische Behandlung des in Rede stehenden Gegenstandes betrifft, so scheint dieselbe, so interessant sie sein dürfte, mehr Schwierigkeiten zu bieten. Ich will nur in Kürze zeigen, wie man an der Hand des geometrischen Weges wenigstens zu den Gleichungen der Curven Ψ_n gelangen und die Transformationsformeln zwichen diesen und den Geraden der Ebene, sowie zwischen den Punkten $v-v^{(n)}$ aufstellen kann.

Wir nehmen $a'b'c'$ als Fundamentaldreieck homogener Coordinaten und setzen die Gleichungen der Geraden bc, ca, ab als

$$\begin{aligned} A &\equiv \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 = 0 \\ B &\equiv \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 = 0 \\ C &\equiv \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2 + \gamma_3 x_3 = 0 \end{aligned} \tag{1}$$

voraus. Die Gleichung irgend eines Kegelschnittes des Netzes Ψ_2 hat dann die Form

$$\lambda_1 x_1 A + \lambda_2 x_2 B + \lambda_3 x_3 C = 0 \tag{2}$$

Die ihm entsprechende Gerade von Punkten $v^{(2)}$ möge die Gleichung

$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 = 0 \tag{3}$$

haben. Die Verwandtschaft zwischen beiden ist zunächst eine lineare, zwischen dem Coëfficienten λ, μ, ν und a_1, a_2, a_3 wird also lineare Abhängigkeit walten. Ist ferner $\lambda_1 = o$, so wird auch $a_1 = 0$, da die Geraden durch a' den Ψ_2 durch a' entsprechen. Es muss also

$$\lambda_1 = \rho_1 a_1, \ \lambda_2 = \rho_2 a_2, \ \lambda_3 = \rho_3 a_3 \tag{4}$$

sein. Für die Gerade $t_1 u_1$ (vgl. Art. 1) findet man die Gleichung

$$x_1 + \frac{\beta_2}{\beta_1} x_2 + \frac{\gamma_3}{\gamma_1} x_3 = 0.$$

Setzen wir ferner für d die Coordinaten ξ_1, ξ_2, ξ_3 voraus, so ist

$$\begin{aligned} & x_1 [(\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1)\xi_2 + (\beta_1\gamma_3 - \beta_3\gamma_1)\xi_3] + \\ + & x_2 [(\beta_2\gamma_3 - \beta_3\gamma_2)\xi_3 + (\beta_1\gamma_1 - \beta_1\gamma_2)\xi_1] + \\ + & x_3 [(\beta_3\gamma_1 - \beta_1\gamma_3)\xi_1 + (\beta_3\gamma_2 - \beta_2\gamma_3)\xi_2] = 0 \end{aligned}$$

die Gleichung der Geraden $d\,a$.

Hieraus folgt für die Gerade ϑ_a, welche a' mit $(t_1 u_1, da)$ verbindet, die Gleichung

$$x_2 + \frac{\beta_1}{\gamma_1} \frac{\beta_1\gamma_3 - \beta_3\gamma_1}{\beta_1\gamma_2 - \gamma_1\beta_2} \frac{\gamma_1\xi_1 + \gamma_2\xi_2 + \gamma_3\xi_3}{\beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2 + \beta_3\xi_3} x_3 = 0.$$

Die Gerade aa' hat die Gleichung

$$x_2 + \frac{\beta_1\gamma_3 - \beta_3\gamma_1}{\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1} x_3 = 0.$$

Wird in Gleichung 2) $\lambda_1 = 0$, so geht Ψ_2 durch a' und hat zur Tangente die Gerade

$$\lambda_2\beta_1 x_2 + \lambda_3\gamma_1 x_3 = 0 \qquad 5)$$

Nach Art. 4 entspricht der Kegelschnitt, welcher aa' zur Tangente hat, der Geraden ϑ_a, folglich

$$\frac{\lambda_3\gamma_1}{\lambda_2\beta_1} = \frac{\beta_1\gamma_3 - \beta_3\gamma_1}{\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1} = \frac{\gamma_1}{\beta_1} \cdot \frac{\rho_3}{\rho_2} \cdot \frac{\beta_1}{\gamma_1} \cdot \frac{\beta_1\gamma_3 - \beta_3\gamma_1}{\beta_1\gamma_2 - \beta_2\gamma_1} \cdot \frac{\gamma_1\xi_1 + \gamma_2\xi_2 + \gamma_3\xi_3}{\beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2 + \beta_3\xi_3}$$

und

$$\frac{\rho_3}{\rho_2} = \frac{\beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2 + \beta_3\xi_3}{\gamma_1\xi_1 + \gamma_2\xi_2 + \gamma_3\xi_3};$$

daher werden die Transformationsformeln bestimmt durch

$$\rho_1 = \frac{\rho}{\alpha_1\xi_1 + \alpha_2\xi_2 + \alpha_3\xi_3}, \rho_2 = \frac{\rho}{\beta_1\xi_1 + \beta_2\xi_2 + \beta_3\xi_3}, \rho_3 = \frac{\rho}{\gamma_1\xi_1 + \gamma_2\xi_2 + \gamma_3\xi_3} \qquad 6)$$

wo ρ ein willkürlicher Proportionalitätsfactor ist.

Die Nenner von ρ_1, ρ_2, ρ_3 wollen wir mit L_1, L_2, L_3 bezeichnen. Dann geht die Gerade 3) über in den Kegelschnitt

$$\frac{a_1}{L_1} x_1 A + \frac{a_2}{L_2} x_2 B + \frac{a_3}{L_3} x_3 C = 0 \qquad 7)$$

L_1, L_2, L_3 sind die Substitutionsresultate, welche aus 1) für $x_1 = \xi_1, x_2 = \xi_2, x_3 = \xi_3$ hervorgehen.

Wird daher ξ_1, ξ_2, ξ_3 in 7) eingesetzt, so reducirt sich diese auf

$$a_1\xi_1 + a_2\xi_2 + a_3\xi_3 = 0$$

Soll also Ψ_2 durch d gehen, so muss diese Gleichung erfüllt werden, das heisst dann geht auch 3) durch d, was eben d als sich selbst entsprechend aufweist.

Die Curven, welche den Geraden bc, ca, ab entsprechen, werden die Gleichungen

$$\begin{aligned} \Omega_1^{(2)} &= \frac{\alpha_1}{L_1} x_1 A + \frac{\alpha_2}{L_2} x_2 B + \frac{\alpha_3}{L_3} x_3 C = 0 \\ \Omega_2^{(2)} &= \frac{\beta_1}{L_1} x_1 A + \frac{\beta_2}{L_2} x_2 B + \frac{\beta_3}{L_3} x_3 C = 0 \\ \Omega_3^{(2)} &= \frac{\gamma_1}{L_1} x_1 A + \frac{\gamma_2}{L_2} x_2 B + \frac{\gamma_3}{L_3} x_3 C = 0 \end{aligned} \tag{8}$$

haben und eine beliebige Ψ_3 daher die Gleichung

$$\lambda_1 x_1 \Omega_1^{(2)} + \lambda_2 x_2 \Omega_2^{(2)} + \lambda_3 x_3 \Omega_3^{(2)} = 0.$$

Da für $\lambda_1 = 0$ auch hier die Gleichung der Tangente in a' die Form 5) hat und nach Artikel 15 die Projectivität in a' die frühere ist, so folgen wieder die Transformationsformeln 6).

Geht man in derselben Weise vor bis zu Ψ_n, so findet man

Das Symbol $\Omega_i\,(R, S, T)$ möge die Operation

$$\frac{\alpha_1 x_1}{L_1} R + \frac{\alpha_2 x_2}{L_2} S + \frac{\alpha_3 x_3}{L_3} T$$

bezeichnen. Für Ω_2, Ω_3 werden die α durch die β, γ ersetzt.

Man führe nun an den Ausdrücken 8) die Operationen $\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3$ aus, die erhaltenen Resultate bezeichne man durch $\Omega_1^{(3)}, \Omega_2^{(3)}, \Omega_3^{(3)}$. Auf diese applicire man abermals die Operationen Ω_i u. s. f. bis man schliesslich zu Ausdrücken

$$\Omega_1^{(n-1)},\ \Omega_2^{(n-1)},\ \Omega_3^{(n-1)}$$

gelangt, welche also durch successive $n-2$-malige Anwendung der Operationen Ω_1, Ω_2, Ω_3 auf die Grössen A als R, B als S und C als T entstanden sind.

Dann hat das Netz der Curven Ψ_n die Gleichung

$$\lambda_1 x_1 \Omega_1^{(n-1)} + \lambda_2 x_2 \Omega_2^{(n-1)} + \lambda_3 x_3 \Omega_3^{(n-1)} = 0.$$

$\Omega_1^{(n-1)}$, $\Omega_2^{(n-1)}$, $\Omega_3^{(n-1)}$ sind nichts anders, als die den Geraden bc, ca, ab entsprechenden Ψ_{n-1}.

Einer Geraden $a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 = 0$ des Systemes $\Sigma_{v^{(n)}}$ entspricht in Σ_v die Curve

$$\frac{a_1}{L_1} x_1\Omega_1^{(n-1)} + \frac{a_2}{L_2} x_2\Omega_2^{(n-1)} + \frac{a_3}{L_3} x_3\Omega_3^{(n-1)}. \qquad 9)$$

Sind x_1, x_2, x_3 die Coordinaten von v, $x_1^{(n)}$, $x_2^{(n)}$, $x_3^{(n)}$ die von $v^{(n)}$, so ist die Transformation v—$v^{(n)}$ bestimmt durch die Proportion

$$x_1^{(n)} : x_2^{(n)} : x_3^{(n)} = \frac{x_1\Omega_1^{(n-1)}}{L_1} : \frac{x_2\Omega_2^{(n-1)}}{L_2} : \frac{x_3\Omega_3^{(n-1)}}{L_3},$$

die Ω sind Funtionen n—1-ten Grades

Die Punkte (d) werden durch die Gleichungen

$$\frac{x_1}{\xi_1 L_1} \Omega_1^{(n-1)} = \frac{x_2}{\xi_2 L_2} \Omega_2^{(n-1)} = \frac{x_3}{\xi_3 L_3} \Omega_3^{(n-1)} \qquad 10)$$

bestimmt.

Die Gleichung der Curve Γ_3 ist

$$\frac{x_1 A}{L_1}(\xi_3 x_2 - \xi_2 x_3) + \frac{x_2 B}{L_2}(\xi_1 x_3 - \xi_3 x_1) + \frac{x_3 C}{L_3}(\xi_2 x_1 - \xi_1 x_2) = 0 \qquad 11)$$

In dem Bildungsgesetze Ω_1 müssen nun mehrere interessante algebraische Eigenschaften begründet sein. So:

Ist n eine Primzahl, so sind die Gleichungen 10) irreductibel, anderenfalls zerlegen sie sich in Gleichungen niederer Grade, wo diese Grade Factoren von n sind.

Die Gleichung

$$\frac{x_1\Omega_1^{(n-1)}}{L_1}(\xi_3 x_2 - \xi_2 x_3) + \frac{x_2\Omega_2^{(n-1)}}{L_2}(\xi_1 x_3 - \xi_3 x_1) + \frac{x_3\Omega_3^{(n-1)}}{L_3}(\xi_2 x_1 - \xi_1 x_2) = 0$$

muss die Gleichung 11) als Factor enthalten.

Die Gleichung

$$\frac{x_1 \Omega_1^{(n-1)}}{L_1}\left(\xi_2 \frac{x_3 \Omega_3^{(n_2-1)}}{L_3} - \xi_3 \frac{x_2 \Omega_2^{(n_2-1)}}{L_2}\right) + \ldots = 0$$

enthält jede analoge für $n_1 = n_2 = f$, wo f ein gemeinsamer Factor von n_1, n_2 gebildete Gleichung als Factor in sich.

Die v, deren $v^{(n_1)}$ und $v^{(n_2)}$ auf einer Geraden durch einen festen Punkt $\tau_1\tau_2\tau_3$ liegen, erfüllen die Curve

$$\tau_1 \frac{x_2 x_3}{L_2 L_3} \left(\Omega_2^{(n_1-1)} \Omega_3^{(n_2-1)} - \Omega_3^{(n_1-1)} \Omega_2^{(n_2-1)}\right) + \ldots = 0.$$

Alle diese Curven bilden also ein Netz.

Räumliche Collineationen.

27. Es seien vier Punktepaare aa', bb', cc', dd' gegeben und man lasse einen fünften festen Punkt e einem variablen Punkte v des Raumes entsprechen; dem v entspricht in seiner Collineation ein Punkt v'. Zur Aufsuchung der Verwandtschaft v—v' und Lösung der sich daran schliessenden Probleme kann man zweierlei Wege einschlagen.

Die Ebenenbüschel $\overline{ab}$ und $\overline{a'b'}$ sind in allen Collineationen projectiv, die Ebenenpaare abc, $a'b'c'$ und abd, $a'b'd'$ entsprechen sich stets; sie erzeugen daher ein Hyperboloid, H_{ab}, das in dem durch die vier Geraden ab, $a'b'$, $\mu \equiv abc$, $a'b'c'$ und $\nu \equiv abd$, $a'b'd'$ bestimmten Büschel variirt. Ist v gegeben und schneidet man die Ebene $va'b'$ mit $e\,ab$, so geht durch die Schnittgerade eine bestimmte Fläche H_{ab}, die von vab in einer Geraden Δ geschnitten wird. Dann liegt v' auf der Ebene $\Delta a'b'$. Die Ebenen $va'b'$ und die Flächen H_{ab} entsprechen sich hienach eindeutig. Ist umgekehrt v' gegeben, so schneidet die Ebene $v'a'b'$ eine beliebige H_{ab} in einer Geraden Δ, deren Verbindungsebene mit ab von der der H_{ab} zu Grunde liegenden Ebene $va'b'$ in einer Geraden getroffen wird, die jedenfalls v enthält, deren $v'a'b'$ liegen. Variirt nun H_{ab}, so werden die Ebenen $va'b'$ und Δab projectiv auf einander bezogen. Wird H_{ab} das Ebenenpaar abd, $a'b'c'$, so erhält man eben diese Ebenen für die Projectivität. Daher: die den Punkten v' einer Ebene durch $a'b'$ entsprechenden v erfüllen ein

Hyperboloid des durch die vier Geraden *ab*, *a'b'*, (*abc*, *a'b'd'*), (*abd*, *a'b'c'*) bestimmten Büschels. Auf diese Weise bekommen wir sechs Büschel und es muss nun möglich sein, dass je sechs Flächen dieser Büschel sich in denselben acht Punkten treffen, die Büschel müssen demselben Systeme dritter Stufe angehören, und zwar:

Es gibt acht Collineationen, welche *e* nach zwei Transformationen in *v'* überführen, diese acht Punkte *v* bilden ein Basissystem in dem linearen Systeme von Flächen zweiter Ordnung, das durch die vier zerfallenden Flächen *abc*, *a'b'c'*; .... *bcd*, *b'c'd'* constituirt wird. Den Ebenen von $\Sigma'_{v'}$ entsprechen die Flächen Φ_2 dieses Systemes.

Die verbundenen Punkte *e* im Gebüsche Φ_2 sind jene *v*, deren Collineationen für *e* involutorisch sind. Sie können nicht vollständig involutorisch sein, weil die Verbindungslinien *aa'*,... weder durch einen Punkt gehen, noch durch ihre Transversalen harmonisch getrennt werden; die Verbindungslinien *ve* sind nur involutorische Doppelgerade. Eine beliebige Ebene schneidet die Tetraeder *abcd*, *a'b'c'd'* in zwei Vierseiten, welche von nur vier Geraden in involutorischen Punktepaaren getroffen werden. Daher: die Geraden, welche vier gegebene Ebenenpaare involutorisch schneiden, sind die (Reye'schen) Hauptstrahlen des von den vier Ebenenpaaren gebildeten Flächengebüsches zweiter Ordnung und formen ein Strahlensystem siebenter Ordnung, vierter Classe.

Um zu einem *v'* die *v* zu finden, wird man die sechs Ebenen *v'a'b'*,... in ihre Φ_2 umsetzen. Es ist hiezu eine Beziehung zwischen den Ebenen und den Φ_2 nothwendig. Beide Büschel sind projectiv und erzeugen eine Fläche dritter Ordnung, von welcher sich die Ebenen *a'b'c'*, *a'b'd'* absondern; es bleibt eine Ebene, die $\overline{ab}$ und *c* enthalten muss. Also: Einer Ebene durch *a'b'* entspricht jene Φ_2, die ihre Schnittlinie mit der Ebene *abe* enthält.

In *a'* bilden die Ebenen von $\Sigma_{v'}$ und die Berührungsebenen der Φ_2 zwei collineare Ebenenbündel. Die Beziehung ist jedenfalls eindeutig und einem Ebenenbüschel von $\Sigma_{v'}$ entspricht ein Flächenbüschel Φ_2, dessen Tangentenebenen in *a'* wieder ein Büschel bilden. Die Doppelebenen dieser Collineation sind *a'b'c'*, *a'b'd'*, *a'c'd'*. Zur Bestimmung der Collineation kann man die Φ_2 durch *e* benützen. Man erhält durch einfache Schlüsse: Wird von *e*

aus über die Geraden ($a'b'c'$, abd) und ($a'b'd'$, abc) eine Transversale, dann von b' aus über diese und ab eine Transversale, so ist dies die zweite von b' ausgehende Erzeugende des der Ebene $a'b'e$ entsprechenden Hyperboloides Φ_2. Die Verbindungsebene mit $a'b'$ und die analogen Ebenen für $a'c'$, $a'd'$ schneiden sich in der Geraden, welche die der $a'e$ entsprechende ist.

Zur Umsetzung des Flächennetzes in a'_2 wird man auch das Kegelschnittsnetz benützen können, welches es in der Ebene $b'c'd'$ ausschneidet. Dasselbe steht zu den Geraden dieser Ebene in der in I. behandelten Beziehung. Dabei folgt aber: Die Φ_2 schneiden auf jeder Kante $a'b'$,.. eine Involution aus, welche sich in eine Punktreihe derselben Geraden umsetzt. Die Coïncidenzpunkte, das heisst die Punkte, welche bei der Transformation v—v' ungeändert bleiben, sind die Schnittpunkte dieser Kanten mit den Ebenen, welche e mit der der Gegenkante homologen Kante des Tetraeders $abcd$ respective verbinden.

Man kann nun auch, um zu einer beliebigen Ebene die Φ_2 zu suchen, die Schnittpunkte mit den Kanten von $a'b'c'd'$ in die entsprechenden Punktepaare transformiren.

Lässt man v fest, e aber sowie v' sich bewegen, so beschreibt v' eine Gerade durch a', wenn e eine Gerade durch a durchläuft, denn die Strahlenbündel a, a' sind collinear. Bewegt sich dann e in einer Ebene durch a, der Strahl ea in einem Strahlbüschel, so durchläuft der dem va entsprechende Strahl $v'a'$ eine Kegelfläche zweiter Ordnung, die $a'b'$, $a'c'$, $a'd'$ enthält.[1] Die Strahlen ca und $v'a'$ stehen also in quadratischer Verwandtschaft. Da dies für jede Ecke a', b', c', d' gilt, so folgt:

Sind vier entsprechende Punktepaare gegeben, so sind die einem festen Punkte r in einer Collineation des Gebüsches vor und nachher entsprechenden Punkte durch eine cubische Verwandtschaft verbunden, welche die Tetraeder $abcd$ und $a'b'c'd'$ zu Fundamentaltetraedern hat, und in der v und seine sieben verbundenen Punkte sich selbst entsprechen.

---

[1] Man vergl. Artikel 5.

Die sämmtlichen v, deren Verbindungslinien mit ihrem v' eine feste Gerade g schneiden, liegen auf der Fläche dritter Ordnung, die durch das Ebenenbüschel g und das entsprechende Φ_2 Büschel erzeugt wird. Die zu zwei sich schneidenden g gehörenden Flächen haben ausser einem Kegelschnitte eine Raumcurve siebenter Ordnung gemeinsam,[1] deren v durch den Schnittpunkt gehende vv' haben.

Der oben erwähnte zweite Weg würde darin bestehen, dass man statt von den Kanten, von den Ecken der Tetraeder ausgeht und die Betrachtung auf die ebenen Collineationen gründet.

28. Der Übergang zu $v^{(n_1)}$ und schliesslich zu $v^{(n)}$ geschieht nun ganz wie bei ebenen Collineationen, wesshalb ich mich kurz fassen kann.

Bewege sich $v^{(n)}$ auf einer Ebene durch $a'b'$; die Hyperboloide H_{ab} treffen dann die Ebenen $v^{(n)}a'b'$ und eab in je einer Geraden, welche bezüglich mit ab und $a'b'$ durch Ebenen δ und δ' verbunden werden mögen. Die Ebenen δ werden in die Flächen des Netzes Φ_n umgesetzt, welche ihnen als Örtern von Punkten $v^{(n-1)}$ entsprechen und welche nun auf die δ' projectiv bezogen sind. Das Erzeugnis ist eine Fläche n-ter Ordnung. Solche Flächen erhält man auch für die übrigen Kanten und da den Ebenen $a'b'c'\ldots\ \Phi_{n+1}$ entsprechen, welche aus diesen Ebenen und aus Φ_n bestehen, so folgt:

Man kann $e\,n^3$ Punkten v entsprechen machen, von denen ihn jeder nach der n-ten Anwendung der Collineation in denselben $v^{(n-1)}$ überführt. Die Transformation zwischen v und $v^{(n-1)}$ ist $n^3 - 1$-deutig. Den Ebenen des Systemes $\Sigma_{v(n-1)}$ entsprechen in Σ_v Flächen eines Gebüsches Φ_n, welches durch die vier aus den Ebenen $b'c'd', \ldots$ zusammen mit den Ebenenen $bcd, \ldots$ in der Verwandtschaft $v^{(n-2)} - v$ entsprechenden Φ_{n-1} bestehenden Flächen constituirt wird. Diese degenerirenden Φ_n selbst liefern in $\Sigma_{v(n-1)}$ die Ebenen $b'c'd', \ldots a'b'c'$.

---

[1] Nach Herrn Eduard Weyr von der Classe (4). Vergl. seine Abhandlung: „Über Raumcurven siebenter Ordnung.“ Sitzber. d. kais, Akad. d. Wiss. LXIX. Bd., II. Abth.

Überträgt man die Kernfläche des Gebüsches Φ_n in das System $\Sigma_{v(n)}$, so erhält man eine Fläche $4(n-1)n$-ter Ordnung, welche von allen den Ebenen von Σ_v entsprechenden Flächen n^2-ten Grades längs Curven der Ordnung n^2 berührt wird.

Um die Punkte auf $a'b'$ zu finden, welche sich selbst entsprechen, möge die von dem Büschel $c'd'$ und dem entsprechenden Φ_n Büschel erzeugte Fläche benützt werden. Dieselbe theilt sich in die Ebenen $e'd'a'$, $c'd'b'$ und eine Fläche $n-1$-ter Ordnung welche, da sie die Curve $(cd)_{n-1}$ enthält, eine Φ_{n-1} sein und durch e gehen muss. Daher:

Die Φ_{n-1}, welche der Ebene ecd in der Transformation $v-v^{(n-2)}$ entspricht, schneidet die Gerade $a'b'$ in jenen Punkten, welche in der Transformation $v-v^{(n-1)}$ ungeändert bleiben.

Die Collineation zwischen den Ebenen in a' und den Berührungsebenen der entsprechenden Φ_n in a' ist dieselbe wie in Artikel 27.

Nicht jede Gerade des Raumes ist Verbindungslinie eines v mit seinem $v^{(n)}$, da sie im Allgemeinen von ihrer in Σ_v entsprechenden Curve nicht getroffen wird. Die v, deren $\overline{vv^{(n)}}$ eine gegebene Gerade schneiden, liegen auf einer Fläche $(n+1)$-ter Ordnung der durch das Büschel und das entsprechende Φ_n Büschel erzeugten. Zwei solche Flächen, deren g durch p gehen, treffen sich ausser in einer Curve n-ter Ordnung in der Ebene der g, noch in einer Raumcurve n^2+n+1-ter Ordnung. Diese ist der Ort der v, deren $\overline{vv^{(n)}}$ durch p gehen. Da diese Curve auch p enthält, so folgt:

Die Geraden, welche die Punkte v mit den entsprechenden $v^{(n)}$ verbinden, bilden einen Complex $n(n+1)$-ten Grades $\Gamma_{(n)}$.

Die Curve ist vom Geschlechte $\frac{1}{2}(n^2+n)(n^2+n-1)-\frac{1}{2}n^2(n^2+1)$ und hat daher $\frac{1}{2}(n-1)^2(n^2+2n+2)$ sich auf p stützende dreipunktige Secanten. Daher:

[1] Cremona, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Oberflächen. Seite 103.

Die Geraden, welche zwei Punkte v mit ihren entsprechenden $v^{(n)}$ enthalten, von ihren Curven in Σ_v zweimal geschnitten werden, bilden ein im Complexe $\Gamma_{(n)}$ enthaltenes Strahlensystem der Ordnung

$$\frac{1}{2}(n-1)^2(n^2+2n+2).$$

29. Die verbundenen Punkte von e im Gebüsche Φ_n sind die v, welche ihn nach n Transformationen reproduciren. Wir können auch hier sagen:

Die dem Punkte e im Gebüsche Φ_f verbundenen f^3-1 Punkte sind ein Theil der dem e im Φ_n verbundenen n^3-1 Punkte, wenn n ein Vielfaches von f ist.

Auf Grund dieser Bemerkung folgt dann:

Es gibt in unserem Gebüsche nur

$$n^3-\Sigma\frac{n^3}{f_i^3}+\Sigma\frac{n^3}{f_i^3 f_j^3}-\ldots+(-1)^\nu\frac{n^3}{f_1^3 f_2^3\ldots f_\nu^3},\ (n=f_1^{m_1} f_2^{m_2}\ldots f_\nu^{m_\nu})$$

Collineationen, welche den Punkt e erst nach der n-ten Transformation reproduciren.

Die v, welche mit ihren v' und mit e allineirt sind, ergeben sich, indem man für zwei Gerade durch e ihre Ebenenbüschel mit deren entsprechenden Φ_2 Büschel zur Erzeugung zweier Flächen dritter Ordnung benützt. Dieselben haben in e einen Doppelpunkt und schneiden sich ausser in einem durch e gehenden Kegelschnitte in einer Raumcurve siebenter Ordnung, daher:

Der Ort der v, deren Gerade vv' durch e gehen oder der Ort der v, deren Collineationen durch e gehende Doppelgerade haben, ist eine Raumcurve siebenter Ordnung, die $a'b'c'd'$, die Punkte σ auf den Kanten $a'b'$ ... enthält und in e einen dreifachen Punkt besitzt, Δ_7. Die Tangenten desselben sind die für $v\equiv e$ in e auftretenden Doppelgeraden.

Diese Curve wird von e aus durch einen Kegel vierter Ordnung projicirt. Daher der auch direct einleuchtende Satz:

Die Doppelgeraden sämmtlicher in unserem Gebüsche enthaltenen Collineationen erfüllen einen Complex vierten Grades, Z_4, für welchen die Ebenen

der beiden Tetraeder *abcd*, *a'b'c'd'* Ausnahmeebenen sind.[1]—Es sind dies die Geraden, welche die Tetraeder in projectivischen Punktequadrupeln schneiden.

Die projectivischen Doppelpunkte dieser Geraden, welche einen Kegel bilden, liegen auf einer Raumcurve fünfter Ordnung mit dem Scheitel als dreifachen Punkt.

Die Punkte v, welche mit ihren $v^{(n)}$ auf Geraden durch e liegen, erfüllen eine Curve n^2+n+1. Ordnung, die durch e ebenfalls dreimal gehen muss. Für die Punkte von Δ_7 sind alle Transformirten allineirt, folglich zerfällt ihre Curve in die Δ_7 und eine Curve n^2+n-6. Ordnung.

Im Zusammenhange damit steht: Eine Ebene durch e wird von ihren transformirten Flächen in allen Systemen Φ_n in denselben vier Punkten auf Δ_7 geschnitten.

Die einer solchen Ebene entsprechende Φ_n schneidet die Δ_7 in weiteren $7(n-1)$ Punkten. Für jeden derselben soll $v^{(n)}$ auf der Ebene und auf der Geraden nach e liegen. Es müssen verbundene Punkte von d sein.

Von den n^3-1 verbundenen Punkten des e liegen $7(n-1)$ auf Δ_7, liefern also periodische Dopppelgeraden ve (nicht aber periodische Collineationen).

Man erhält so den interessanten Satz:

Die Geraden, welche die vier Paare homologer Ebenen der Tetraeder *abcd*, *a'b'c'd'* in vier projectiven Punktepaaren schneiden, so dass überdies diese Projectivität eine cyclische mit dem Cyclus n wird, bilden ein Strahlensystem der

$$\text{Ordnung } 7\left(n-\Sigma\frac{n}{f_i}+\Sigma\frac{n}{f_if_j}-\ldots+(-1)^\nu\frac{n}{f_1f_2\ldots f_\nu}\right)$$

$$\text{und der Classe } 3\left(n-\Sigma\frac{n}{f_i}+\Sigma\frac{n}{f_if_j}-\ldots+(-1)^\nu\frac{n}{f_1f_2\ldots f_\nu}\right)$$

$$\text{wo } n=f_1^{m_1}f_2^{m_2}\ldots f_\nu^{m_\nu}.$$

---

[1] Auf diesen Complex kommt bei Gelegenheit einer anderen Untersuchung Herr Sturm in seiner classischen Abhandlung: „Über räumliche Projectivität.“ Math. Annalen, VI.

Unter den übrigen $n^3-1-7(n-1)$ verbundenen Punkten des e wird es noch solche geben, welche zwar e reproduciren, aber nur dadurch, dass sie periodische durch e gehende Doppelebenen hervorbringen. Die Anzahl derselben ist zu suchen.

Ein v gibt eine durch e gehende Doppelebene, wenn er mit seinen $v^{(1)}$, $v^{(2)}$ auf einer Ebene durch e liegt. Das Ebenenbündel durch e ist auf seine Φ_2 und Φ_3 Bündel projectiv bezogen und erzeugt mit ihnen eine Fläche $2+3+1=6$. Ordnung F_6. Dieselbe hat in e einen dreifachen Punkt und enthält die Δ_7 als Doppelcurve. Sie ist der Ort aller gesuchten v.

Die einer Geraden h durch e im Systeme Φ_n entsprechende Curve h_{n2} wird nun die F_6 in $6n^2$ Punkten schneiden, von denen drei auf e entfallen, $7(n-1)$ jene obigen auf Δ_7 liegenden verbundenen Punkte von e sind, welche hier, weil Δ_7 Doppelcurve ist, als $14(n-1)$ zählen, eine Gruppe jene Punkte v enthalten wird, welche durch h gehende Doppelebenen liefern und gleichzeitig ihre $v^{(n)}$ auf h haben, und die übrigen jene verbundenen Punkte von e sein müssen, welche periodische Doppelebenen durch e liefern.

Es ist die Anzahl der Punkte in der ersten Gruppe zu bestimmen. Die v, deren Doppelebenen durch h gehen, liegen auf dem Erzeugnisse des Ebenenbüschels h mit seinen entsprechenden Φ_2 und Φ_3 Büscheln, von welchem Erzeugnisse $3.2+2.1+$ $+3.1=11$. Ordnung die Δ_7 wegzunehmen ist, also auf einer Raumcurve vierter Ordnung. Dieselbe ist von der zweiten Species, weil sie die h in drei Punkten schneiden muss. In jeder Ebene durch h schneiden sich nämlich Φ_2 und Φ_3 ausser in e und auf Δ_7 nur noch in einem Punkte.

In wie viel Punkten schneidet nun diese Curve vierter Ordnung die Curven h_{n2}? Da die Schnittpunkte einer beliebigen Φ_n durch h_{n2} mit der Curve vierter Ordnung auf jeder anderen liegen müssen, so ist die gewünschte Anzahl $4n-1$. Die letzte Gruppe enthält also

$$n^3-1-7(n-1)-[6n^2-3-14(n-1)-(4n-1)]=$$
$$=(n-1)(n-2)(n-3) \text{ Punkte.}$$

Wenden wir hierauf wieder den gewohnten Calcul an, so erhalten wir:

In dem Gebüsche von Collineationen, welches durch vier entsprechende Punktepaare bestimmt ist, gibt es

$$n^3 - \Sigma\frac{n^3}{f_i^3} + \Sigma\frac{n^3}{f_i^3 f_j^3} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n^3}{f_1^3 f_2^3 \ldots f_\nu^3} -$$

$$- 6\left(n^2 - \Sigma\frac{n^2}{f_i^2} + \Sigma\frac{n^2}{f_i^2 f_j^2} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n^2}{f_1^2 f_2^2 \ldots f_\nu^2}\right) +$$

$$+ 11\left(n - \Sigma\frac{n}{f_i} + \Sigma\frac{n}{f_i f_j} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n^2}{f_1 f_2 \ldots f_\nu}\right)$$

für den ganzen Raum periodische Collineationen mit dem Index n.

Da die v ihre Doppelebenen durch e eindeutig bestimmen, so folgt, dass durch e $6n^2 - 3 - 14(n-1) - 4(n-1) = 6(n-1)(n-2)$ periodische Doppelebenen gehen, also:

Die Ebenen, welche die beiden Tetraeder $abcd$, $a'b'c'd'$ in zwei Vierseiten so schneiden, dass die homologen Seitenpaare als entsprechende Geradenpaare eine eigentliche periodische Collineation vom Index (Cyclus) n bestimmen, umhüllen eine Devellopable der Classe[1]

$$6\left(n^2 - \Sigma\frac{n^2}{f_i^2} + \Sigma\frac{n^2}{f_i f_j} + \ldots + (-1)^\nu \frac{n^2}{f_1^2 f_2^2 \ldots f_\nu}\right) -$$

$$- 18\left(n - \Sigma\frac{n}{f_i} + \Sigma\frac{n}{f_i f_j} + \ldots + (-1)^\nu \frac{n}{f_1 f_2 \ldots f_\nu}\right)$$

$$(n = f_1^{m_1} f_2^{m_2} \ldots f_\nu^{m_\nu}).$$

30. Die Punkte v, in denen sich die einer Ebene durch d entsprechenden Φ_{n_1}, Φ_{n_2}, Φ_{n_3} schneiden, haben ihre v^{n_1}, v^{n_2}, v^{n_3} auf

[1] Man kann mit Bestimmtheit aussprechen, dass diese Devellopable sich in andere niederer Classen zerlegen muss. Nur ist es sehr schwierig, die Unterscheidung derselben von einander durchzuführen.

jener Ebene. Die durch diese Ebenen projectiven Flächenbündel Φ_{n_1}, Φ_{n_2}, Φ_{n_3} erzeugen daher den Ort der Punkte v, in deren Collineationen jeder Punkt mit seinem $n_1$ten, $n_2$ten und $n_3$ten Transformirten auf einer Ebene liegt, eine Fläche $n_1 + n_2 + n_3$ter Ordnung, welche jedoch durch Absonderung von F_6 auf eine $(n_1 + n_2 + n_3 - 6)$ ter Ordnung reducirt wird, K' (n_1, n_2, n_3). Für $n_1 = n_2 = n_3$ liegen sämmtliche λn_1ten Transformirten in derselben Ebene, es folgt also: Von der Fläche $K'_{(n_1, 2n_1, 3n_1)}$ sondert sich die $K'_{(f, 2f_1, 3f_1)}$ ab, wenn f ein Factor von n. Hieraus, und mit Beachtung, dass diese Collineationen mit jenen identisch sind, welche (bloss) cyclische Doppelgeraden besitzen, folgt:

Die Punkte, welche einem festen Punkte e in den sämmtlichen mit einer cyclischen Doppelgeraden vom Cyclus n behafteten Collineationen entsprechen, erfüllen eine Fläche Θ_n der Ordnung

$$6\left(n - \Sigma\frac{n}{f_i} + \Sigma\frac{n}{f_i f_j} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n}{f_1 f_2 \cdots f_\nu}\right),$$
$$(n = f_1^{m_1} f_2^{m_2} \cdots f_\nu^{m_\nu}),$$

welche die Punkte a', b', c', d' zu

$$3\left(n - \Sigma\frac{n}{f_i} + \Sigma\frac{n}{f_i f_j} - \ldots + (-1)^\nu \frac{n}{f_1 f_2 \cdots f_\nu}\right)$$

fachen Punkten hat.[1]

Wir können nun auch genauer sagen, von der $K(n_1, n_2, n_3)$ sondert sich ein uneigentlicher Ort in der Gesammtordnung 6Θ ab, wenn Θ der grösste gemeinsame Divisor von n_1, n_2, n_3 ist.

Die einem Ebenenbüschel in e entsprechenden Φ_{n_1} und Φ_{n_2} Büschel erzeugen eine Fläche $n_1 + n_2$ter Ordnung, welche auch Δ_7 enthält. Zwei solche Flächen schneiden sich in einer Curve

[1] Das Letztere schliesse ich daraus, dass einer festen Ebene Tangentialebenen einer Fläche der Classe 6 (...) entsprechen, diese aber in der Transformation des Art. 31 der obigen Fläche entsprechen muss. Diese Reduction kann nur durch die Fundamentalpunkte a', b', c', d' der letzteren Transformation hervorgebracht werden.

$n_1 n_2$ter Ordnung, in Δ_7 und einer Curve $L_{(n_1, n_2)}$ $n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2 - 7$ter Ordnung, dem Orte der v, deren $v^{(n_1)}$ und $v^{(n_2)}$ auf einer Geraden durch e liegen. Wird nun $n_2 = 2n_1$, so sondern sich von der Curve $7\ (n^2 - 1)$ter Ordnung andere ab und es folgt:

Die einem festen Punkte e in jenen Collineationen des Gebüsches, welche eine cyclische Doppelebene mit n-punktigen Cyclen (und einen gegenüber liegenden cyclischen Doppelpunkt) besitzen, entsprechenden Punkte liegen auf einer Curve Λ_n der Ordnung

$$7\left(n^2 - \Sigma \frac{n^2}{f_i^2} + \Sigma \frac{n^2}{f_i^2 f_j^2} - \ldots + (-1)^\nu \Sigma \frac{n^2}{f_1^2 f_2^2 \ldots f_\nu^2}\right),$$

$$(n = f_1^{m_1} f_2^{m_2} \ldots f_\nu^{m_\nu}).$$

Diese Λ_n ist eine dreifache Curve für die Fläche Θ_n.

Ebenso erhält man noch: Die v, deren $v^{(n_1)}$, $v^{(n_2)}$, $v^{(n_3)}$ auf einer Ebene durch einen gegebenen Punkt p liegen, erfüllen eine Fläche $n_1 + n_2 + n_3$ter Ordnung, die v, deren $v^{(n_1)}$, $v^{(n_2)}$ auf einer durch p gehenden Geraden liegen, eine Curve $n_1^2 + n_2^2 + n_1 n_2$ter Ordnung, welche für jene Fläche eine Doppelcurve ist.

Man erhält so ein sehr interessantes System vom ∞^3 Flächen $n_1 + n_2 + n_3$ter Ordnung, von denen jede eine variable Doppelcurve enthält.

31. Es seien zwei Punkte e, f ausser aa', ... gegeben. Die ihnen entsprechenden e', f' stehen in ein-eindeutiger Beziehung. Durchläuft e' eine Gerade durch a', so durchläuft auch f' eine solche Gerade, und diese stehen in einer Collineation, deren Doppelstrahlen $a'b'$, $a'c'$, $a'd'$ sind. Folglich:

Die Punkte e', f' sind durch eine collineare Beziehung mit den Doppelpunkten a', b', c', d' verbunden. Hieraus ergibt sich:

Es gibt nur eine Collineation, welche drei gegebene Punkte auf drei gegebene Ebenen bringt und vier feste Paare entsprechender Punkte enthält.

Mit Hilfe dieser collinearen Beziehung und der Art. 27, 28 hat es nun keine Schwierigkeit, die Verwandtschaft zwischen e' und $f^{(n)}$, zwischen $e^{(n)}$ und $f^{(n)}$ zu entwickeln.

Es sei ein Punkt e und eine Ebene E gegeben. In jeder Collineation entspricht dem e eine e', der E eine E'. In welcher Beziehung stehen e', E'?

Wir nehmen drei feste Punkte p_1, p_2, p_3 auf E. Bewegt sich e' auf einer Ebene, so beschreiben p_1', p_2', p_3' ebenfalls Ebenen, welche mit e' in collinearer Beziehnng stehen. E' verbindet $p_1'p_2'p_3'$, folglich beschreibt sie eine Fläche dritter Classe; diese hat, da sich die Schnittlinien der drei Ebenen mit einer Seitenfläche des Tetraeders $a'b'c'd'$ entsprechen, diese Ebenen zu Doppelebenen. Ebenso erkennt man, dass einem Bündel von E' eine Fläche dritter Ordnung mit Doppelpunkten in a', b', c', d' entspricht.

Die einem festen Punkte und einer festen Ebene in dem Gebüsche von Collineationen entsprechenden Gebilde stehen in rationaler Verwandtschaft dritten Grades, welche die vier Ecken und vier Seiten des Tetraeders $a'b'c'd'$ bezüglich zu doppelten Fundamentalgebilden hat.

Es sei ein Punkt e und eine Gerade g gegeben. Ihre in den Collineationen entsprechenden Gebilde seien e', g'.

Wir nehmen zwei feste Punkte p_1, p_2 auf g. Die Punkte p_1', p_2' bilden zwei zu den e', folglich untereinander collineare Räume, welche nach Reye[1] einen tetraëdalen Complex erzeugen. Die Verbindungslinien $p_1'p_2'$ sind aber g'.

Die einer festen Geraden in sämmtlichen Collineationen des Gebüsches entsprechenden Geraden erfüllen einen tetraedralen Complex mit $a'b'c'd'$ als singulärem Tetraeder.

Der Complex (g') ist nun eindeutig auf dem Raume (e') abgebildet.

Einer Geraden in (e') entspricht in (g') ein Hyperboloid, das die Ebenen $a'b'c'd'$ berührt. Soll dieses Hyperboloid in einen Kegelschnitt degeneriren, so muss die Gerade in (e') selbst einem bestimmten Complex (γ') angehören. Die Geraden von (γ') entsprechen also den Complexkegelschnitten von (g').

[1] Reye, Geometrie der Lage.

Die Strahlen einer Plücker'schen Complexfläche von (g), welche eine beliebige Gerade zur Leitlinie hat, entsprechen in (e') den Punkten eines Hyperboloides und ist die Leitlinie eine Linie des Complexes (g'), so degenerirt das Hyperboloid in (e') in eine Kegelfläche K.

Bilden die Geraden, welche zwei Complexflächen gemeinsam sind, einen Complexkegel, so schneiden sich die beiden K in einer Erzeugenden und jener Raumcurve dritter Ordnung, deren Punkte den Strahlen des Complexkegels von (g') enstprechen, u. s. w.

Die $n$ten Transformirten einer Geraden in den Collineationen unseres Gebüsches bilden einen Complex vom Grade $2n^2$.

32. Jede Collineation hat vier (vielleicht theilweise coïncidirende) Doppelpunkte. Zwischen einem solchen Quadrupel und dem Punkte v besteht eine Verwandtschaft.

Bewegt sich v auf einer Ebene P durch $a'b'$, so bleibt das Directionshyperboloid constant. Dasselbe enthält aber die Doppelpunkte, entspricht also der P in der Verwandtschaft. Es sei nun P eine beliebige Ebene durch a'; die Ebenenbüschel $a'b'$, $a'c'$ werden durch sie perspectivisch auf einander bezogen, desgleichen die ihnen entsprechenden Φ_2 Büschel. Dieselben haben die Hyperboloide $\overline{a'b'c'}, \overline{abd}$ und $\overline{a'c'b'}, \overline{acd}$ als entsprechende, das Erzeugniss zerfällt in die Ebene $\overline{a'b'c'}$ und eine Fläche dritter Ordnung Δ_3, welche die Geraden

$$ab, ad, ac, (abd, a'b'd'), (acd, a'c'd'), (abc, a'b'c')$$

enthält und daher in a einen Doppelpunkt hat, sowie durch a' geht. Die gemeinsamen Geraden gelten für 16 Bedingungen, die Flächen Δ_3^a bilden ein Netz.

Einer Geraden von v durch a' entspricht also eine Raumcurve dritter Ordnung, welche a, a' enthält und die Geraden ab, ac, ad ausserdem trifft.

Um eine beliebige Ebene des Raumes v umzusetzen, nehme man ein Strahlbüschel in derselben und projicire dasselbe aus a' und b'. Die beiden Ebenenbüschel entsprechen zwei Büscheln von Δ_3^a und Δ_3^b, welche eine Fläche sechster Ordnung erzeugen. Der Ebene $sa'b'$ entspricht im ersten Büschel ein bestimmtes Hyperboloid H_{ab} und die Ebene bcd, im zweiten Büschel dasselbe

Hyperboloid H_{ab} und die Ebene acd. Es sondert sich H_{ab} ab und bleibt eine Fläche vierter Ordnung Δ_4 übrig, welche die Kanten des Tetraeders enthält, dessen Ecken zu Doppelpunkten hat und durch die Geraden (abc, $a'b'c'$), (abd, $a'b'd'$), (acd, $a'c'd'$), (bcd, $b'c'd'$) geht. Dies gilt in der That für 30 Bedingungen.

Zwei solche Flächen schneiden sich noch in einer Raumcurve sechster Ordnung, daher den Ebenen π des vierdeutigen Raumes im Raume v Flächen sechster Ordnung D_6 entsprechen.

Die Ebenen bcd, . . . sind Fundamentalebenen für den vierdeutigen Raum. Einem Punkte α von cd entspricht ein unendlich naher Punkt $\overline{a'}$ an a'. Einer Ebene durch a' entspricht so eine Curve dritter Ordnung in $\overline{bcd}$, welche die Punkte b, c, d und die Schnittpunkte (bc, $a'b'c'$), (cd, $a'c'd'$), (bd, $a'b'd'$) enthält. Die Verwandtschaft zwischen den $\overline{a'}$ und den α ist also ein-dreideutig und ganz analog der in Art. 19 angegebenen. Einer Geraden in $\overline{bcd}$ entspricht also in a' ein Kegel dritter Ordnung, der $a'b'$, $a'c'$, $a'd'$ enthält. Folglich hat die Fläche D_6 in a' einen dreifachen Punkt. Sie enthält die Kanten von $a'b'c'd'$ einfach, denn eine Gerade über $a'b'c'd'$ entspricht einer Raumcurve vierter Ordnung, schneidet also D_6 noch in vier Punkten.

Die D_6 hat noch einen weiteren dreifachen Punkt t, der aus den drei in der Doppelebene π liegenden Doppelpunkten entsteht, und eine Doppelcurve, welche aus den Doppelpunkten der in π vorhandenen Doppelgeraden (Tangenten einer Curve vierter Classe) hervorgeht. Diese Doppelcurve ist vom siebenten Grade und hat in t ebenfalls einen dreifachen Punkt.

Die Doppelpunkte der Collineationen unseres Gebüsches stehen mit den einem festen Punkte e in diesen Collineationen entsprechenden Punkten in vier-eindeutiger Beziehung. Den Ebenen von R_1 entsprechen Flächen vierter Ordnung, welche in dem von den vier in Ebenenquadrupel degenerirten Flächen

$$b'c'd',\ acd,\ abd,\ abc$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$a'b'c',\ dbc,\ dca,\ dab$$

constituirten Netze enthalten sind. Den Ebenen von R_4 entsprechen Flächen sechster Ordnung D_6, welche

fünf dreifache Punkte, vier in $a'b'c'd'$ und einen variablen t, und eine Doppelcurve siebenter Ordnung mit dreifachem Punkte in t besitzen. Die Osculationskegel in a', b', c', d' haben variable Doppelkanten, und enthalten die betreffenden Tetraëderkanten. Dieselben gehören einfach auch der D_6 an.

Die D_6 berührt längs einer Curve der 32. Ordnung eine gewisse feste Fläche 48. Ordnung.

Die Fläche F_6 zeigt sich hier als eine den Flächen D_6 ganz analoge Fläche. Man findet nämlich, dass auch zwischen den Doppelebenen und den entsprechenden Punkten von e eine viereindeutige Verwandtschaft besteht, in welcher den Ebenenbündeln des ersten Raumes den D_6 analoge Flächen von r entsprechen. Man benützt hiezu eine feste Hilfsebene, den Art. 30 und den vorigen Satz.

Ich führe vorläufig an: Zwischen den Doppelebenen der in unserem Gebüsche enthaltenen Collineationen und den ihnen gegenüber liegenden Doppelpunkten besteht eine rationale Verwandtschaft dritten Grades, welche in beiden Systemen $a'b'c'd'$ als Fundamental-Doppeltetraeder besitzt.

33. Ebenso wie bei ebenen Collineationen kann man aus dem Vorhergehenden einige Resultate für die abzählende Geometrie zusammenstellen, abgesehen von den schon über die periodischen Collineationen angeführten.

Sind von einer Collineation vier entsprechende Punktepaare gegeben, so gibt es ihrer

$\lambda\mu\nu lmn$, welche drei Punkte e_1, e_2, e_3 bezüglich nach der λ.,μ,ν. Transformation auf drei gegebene Flächen der Ordnungen l, m, n bringen.

$\lambda\mu^2 lm$, welche e_1 nach λ Anwendungen auf eine Fläche l-ter, und e_2 nach μ Anwendungen auf eine Curve m-ter Ordnung bringen.

$3\lambda\mu^2 l$, welche e_1 nach λ Anwendungen auf die Fläche l-ter Ordnung bringen und die μ-te Transformirte einer gegebenen Geraden g durch einen gegebenen Punkt p senden.

$18\mu^2 l$, welche die μ-te Transformirte von g durch p senden und auf einer gegebenen Fläche l-ter Ordnung einen Doppelpunkt haben.

$4\lambda lm$, welche e nach λ Anwendung auf eine Fläche l-ter Ordnung bringen und auf einer Curve m-ter Ordnung einen Doppelpunkt haben u. s. w.

34. Schliesslich mögen noch die Formeln für die Transformation $v - v^{(n)}$ ihren Platz finden.

Wir nehmen $a'b'c'd'$ als Fundamentaltetraeder homogener Coordinaten und als Gleichungen der Ebenen $bcd, \ldots$ bezüglich

$$\begin{aligned} A &\equiv \alpha_1 x_1 + \alpha_2 x_2 + \alpha_3 x_3 + \alpha_4 x_4 = o \\ B &\equiv \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 = o \\ C &\equiv \gamma_1 x_1 + \gamma_2 x_2 + \gamma_3 x_3 + \gamma_4 x_4 = o \\ D &\equiv \delta_1 x_1 + \delta_2 x_2 + \delta_3 x_3 + \delta_4 x_4 = o \end{aligned} \tag{1}$$

Die einer Ebene

$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 = o$$

entsprechende Ω_2 hat dann die Gleichung

$$\lambda_1 x_1 A + \lambda_2 x_2 B + \lambda_3 x_3 C + \lambda_4 x_4 D = o \tag{2}$$

wo

$$\lambda_1 = \varsigma_1 a_1,\ \lambda_2 = \varsigma_2 a_2.\ \lambda_3 = \varsigma_3 a_3,\ \lambda_4 = \varsigma_4 a_4 \tag{3}$$

Da die Ebene $a'b'e$ einem Hyperboloide durch e entsprechen muss, so findet man für $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4$ als Coordinaten von e und

$$L_1 = A(\xi),\ L_2 = B(\xi),\ L_3 = C(\xi),\ L_4 = D(\xi) \tag{4}$$

statt 2) die Gleichung

$$\frac{a_1}{L_1} x_1 A + \frac{a_2}{L_1} x_2 B + \frac{a_3}{L_3} x_3 C + \frac{a_4}{L_4} x_4 D = o \tag{5}$$

Bezeichnet nun $\Omega_1^2\,(A, B, C, D)$ als Symbol die Operation

$$\frac{\alpha_1}{L_1} x_1 A + \frac{\alpha_2}{L_2} x_2 B + \frac{\alpha_3}{L_3} x_3 C + \frac{\alpha_4}{L_4} x_4 D$$

analog

$$\Omega_2^2 = \frac{\beta_1}{L_1} x_1 A + \frac{\beta_2}{L_2} x_2 B + \frac{\beta_3}{L_3} x_3 C + \frac{\beta_4}{L_4} x_4 D_1 \ldots$$

bildet man nun in derselben Weise

$$\Omega_i\,(\Omega_1^2, \Omega_2^2, \Omega_3^2, \Omega_4^2)$$

und bezeichnet diese Function mit $\Omega_i^{(3)}$, wendet nun auf diese die Operationen Ω neuerdings an und so successive, bis man zu

$$\Omega_i^{(n-1)} = \Omega_i\,(\Omega_1^{(n-2)}, \Omega_2^{(n-2)}, \Omega_3^{(n-2)}, \Omega_4^{(n-2)})$$

gelangt, so ist

$$\lambda_1 x_1 \Omega_1^{(n-1)} + \lambda_2 x_2 \Omega_2^{(n-1)} + \lambda_3 x_3 \Omega_3^{(n-1)} + \lambda_4 x_4 \Omega_4^{(n-1)} = o$$

die Gleichung des Flächennetzes Ψ_n, und wenn diese Fläche der Ebene

$$a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 = o$$

entsprechen soll, so muss

$$\lambda_1 = \frac{a_1}{L_1}, \lambda_2 = \frac{a_2}{L_2}, \lambda_3 = \frac{a_3}{L_3}, \lambda_4 = \frac{a_4}{L_4}$$

sein.

XV. SITZUNG VOM 10. JUNI 1880.

Herr Dr. Fitzinger übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz:

Das c. M. Herr Prof. Wiesner übersendet eine „Vorläufige Mittheilung über die Spermogonien der Aecidiomyceten“ von Herrn Emerich Räthay, Professor an der Weinbauschule zu Klosterneuburg.

Die Herren Prof. Dr. Edm. Reitlinger und Dr. Fr. Wächter in Wien übersenden eine gemeinschaftliche Abhandlung: „Über elektrische Ringfiguren und deren Formveränderung durch den Magnet.“

Herr Prof. A. Wassmuth an der Universität in Czernowitz übersendet eine Abhandlung: „Über die Magnetisirbarkeit des Eisens bei höheren Temperaturen.“

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Zur Theorie der successiven quadratischen Transformationen in der Ebene“, von Herrn S. Kantor, d. Z. in Paris.
2. „Nachtrag zur Abhandlung: „Kraft und Stoff oder das Wesen der Elektricität“, von Herrn P. Hupka in Stettin.

Herr Hofrath Prof. Dr. Richard Heschl in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches das Motto trägt: „Minima non curabat Praetor“.

Das w. M. Herr Prof. Suess spricht über die Erscheinung des „Spratzens“ der Metalle, d. h. der Entwicklung von Gasen aus denselben.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung „Über die Bahn der Kometen 1843 I. und 1880*a*.“

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht eine vorläufige Mittheilung: „Über eine Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$“, von den Herren Prof. Dr. A. Bauer und Dr. Max Gröger in Wien.

Der Secretär überreicht eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der Wiener Universität, von Herrn Dr. Ernst Lecher: „Über die sogenannte chemische Abstossung.“

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habaña: Tomo XVI. Entrega 189 y 190. Abril 15 y Mayo 15. Habaña, 1880; 8°.

Accademia, R. dei Lincei: Atti. Anno CCLXXVI. Ser. 3. Memorie della classe di scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. III e IV. Roma, 1879; 4°. — Transunti Fascicolo 8°. Aprile 1880. Vol. IV. Roma, 1880; 4°.

Akademie, kaiserliche, Leopoldino-Carolinisch deutsche, der Naturforscher: Leopoldina. Heft 16. Nr. 7—10. April und Mai 1880. Halle a. S.; 4°.

Bibliothèque universelle: Archives des Sciences physiques et naturelles. 3ᵉ Période. Tome III. Nr. 5. — 15. Mai 1880. Genève, Lausanne, Paris; 8°.

Comité international des Poids et Mesures: Procès verbaux des séances de 1879. Paris, 1880; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XC. Nr. 21. Paris, 1880; 4°.

Genootschap, Bataviaasch van Kunsten en Wetenschappen: Notulen van de Allgemeene en Bestuurs-Vergaderingen, Deel XVI, 1878. Nr. 3 en 4. Batavia, 1879; 8°. — Deel XVII 1879. Nr. 1. Batavia, 1879; 8°.

— — Tijdschrift voor Indische Taal-, Land- en Volkenkunde. Deel XXV. Aflevering 2 & 3. Batavia 'sHage. 1879; 8°. — Verhandélingen. Deel XL. Batavia, 1879; 4°.

Gesellschaft, astronomische: Vierteljahresschrift. XIV. Jahrgang. 4. Heft. Leipzig, 1879; 8°. — Catalog der Bibliothek. 3. Supplementheft. Leipzig, 1880; 8°.

— gelehrte esthnische zu Dorpat: Verhandlungen. X. Band, 2. Heft. Dorpat, 1880; 8°. — Sitzungsberichte 1879. Dorpat, 1880; 8°.

Gesellschaft, Senckenbergische naturforschende: Bericht 1878 und 1879. Frankfurt a/M. 1879; 8⁰. — Abhandlungen. XI. Band, 4. Heft. Frankfurt a/M., 1879; 4⁰.

— naturwissenschaftliche, — Isis in Dresden: Sitzungsberichte Jahrgang 1879. Juli bis December. Dresden, 1880; 8⁰.

— österr.: zur Förderung der chemischen Industrie: Berichte. II. Jahrgang, Nr. 1. Prag, 1880; 8⁰.

— österreichische für Meteorologie: Zeitschrift. XV. Band. Juni-Heft 1880. Wien; 8⁰.

Helsingfors, Universität: Akademische Schriften pro 1878 bis 1879; 8 Stück, 8⁰ u. 4⁰.

Instituut, koninklijk voor de Taal-, Land- en Volkenkunde van Nederlandsch-Indië: Bijdragen. IV. Volgreeks; 3. Deel, 1. & 2. Stuk. 'S Gravenhage, 1879; 8⁰.

— — Reizen naar Nederlandsch Nieuw-Guinea in de Jaren 1871, 1872, 1875—1876; door P. J. B. C. Robidé van der Art. 's Gravenhage, 1879; 4⁰.

Jena, Universität: Akademische Schriften pro 1878—1879; 42 Stück, 8⁰ u. 4⁰.

Moniteur scientifique du D^teur Quesneville. Journal mensuel. 24ᵉ Année. 3ᵉ Série. Tome X. 462ᵉ Livraison. — Juin 1880. Paris; 4⁰.

Museum of comparative Zoölogy at Harvard College: Bulletin. Vol. VI. Nrs. 5—7. Cambridge, 1880; 8⁰.

Nature, Vol. XXII. Nr. 553. London, 1880; 4⁰.

Observatory, the Astronomical of Harvard College: Annals. Vol. XI. Parts 1 and 2. Cambridge, 1879; gr. 4⁰.

Oppolzer, Th. v.: „Über die Sonnenfinsterniss des Schu-king." Berlin, 1880; 8⁰.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". IXᵉ année, 2ᵉ série. Nr. 49. Paris, 1880; 4⁰.

Società italiana di Antropologia, Etnologia e Psicologia comparata: Archivio per l'Antropologia e la Etnologia. Vol. X. Fascicolo 1⁰. Firenze, 1880; 8⁰.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXVI. (2ᵉ série. — Tome 1ᵉʳ) 1879. Comptes rendus des séances. 3. Paris; 8⁰.

— Tome XXVII 1880. Comptes rendus des séances. 1. Paris; 8°.

Société de Médecine et de Chirurgie de Bordeaux. Mémoires et Bulletins. 1e et 4e fascicules. 1878. Paris, Bordeaux, 1879; 8°.

— géologique de France: Bulletin. 3e Serie. Tome VIII. 1880. Nr. 1. Paris; 8°.

— mathématique de France: Bulletin. Tome VIII. Nr. 3. Paris, 1880; 8°.

Society, the royal astronomical: Memoirs. Vol. XLIV; 1877/79. London, 1879; 4°.

— the Cambridge philosophical: Transactions. Vol. XII. Part 3. Cambridge, 1879; 4°.

— — Proceedings. Vol. III. Parts 3—6. Cambridge 1878—1879; 8°.

— the Linnean of London: Transactions. 2^{d} series. — Zoology. Vol. I. Parts the 5th—8th. London, 1877—79; 4°.

— — The Journal. Zoölogy. Vol. XIII. Nr. 72. London, 1878; 8°. — Vol. XIV. Nrs. 73—79. London, 1877—79; 8°.

— — Transactions. Second series. Botany. Vol. I. Parts the 5th & 6th. London. 1878—79; 4°.

— — The Yournal. Vol. XVI. Nrs. 93—97. London, 1877/78; 8°. Vol. XVII. Nrs. 98—102. London, 1878—79; 8°.

— — List of the Linnean Society of London 1877 & 1878; 8°.

Sternwarte, k. k. zu Prag: Astronomische, magnetische und meteorologische Beobachtungen. XL. Jahrgang. Prag; gr. 4°.

Verein, Entomologischer, in Berlin: Zeitschrift. XXIV. Jahrgang (1880). 1. Heft. Berlin, London, Paris, 1880; 8°.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 23. Wien, 1880; 4°.

Über die Bahn der Kometen 1843 I und 1880 a.

Von dem w. M. Prof. Dr. E. Weiss.

Hubbard hat bekanntlich die Beobachtungen des berühmten Märzkometen von 1843 einer umfassenden und äusserst sorgfältigen Discussion unterzogen, deren Resultat dahin zusammengefasst werden kann, dass es am zweckmässigsten sei, zur Bahnberechnung blos die Fadenmikrometer Beobachtungen, welche übrigens den ganzen Zeitraum der Sichtbarkeit des Kometen umfassen, und die Tagbeobachtungen vom 28. Februar zu benützen, und dass diese Beobachtungen durch eine Ellipse von 533 Jahren Umlaufszeit am besten dargestellt werden können. Um jedoch spätere Untersuchungen über diesen Kometen zu erleichtern, und einen besseren Überblick über die Unsicherheit in der Bestimmung der Halbachse zu gewähren, hat Hubbard auch die Elemente, die in den einzelnen Orten übrig bleibenden Fehler, und den wahrscheinlichen Fehler einer Beobachtung in Functionen der Excentricität ausgedrückt. Das Elementensystem, das er auf diese Weise erhält, (B. A. Gould, Astronomical Journal Vol. II, pag. 55) lautet:

$$T = 1842 \text{ Feb. } 27{\cdot}4477333 + \overline{2{\cdot}18794}\,\Delta e \text{ mittl. Berl. Zt.}$$

$$\left.\begin{aligned} \Omega &= 1^\circ 14' 54''99 + \overline{7{\cdot}50091}\,\Delta e \\ \omega &= 82\ 34\ 37{\cdot}87 + \overline{7{\cdot}41300}\,\Delta e \\ i &= 144\ 19\ 21{\cdot}31 + \overline{6{\cdot}73555}\,\Delta e \end{aligned}\right\} \text{Mittl. Äq. } 1843{\cdot}0$$

$$q = 0{\cdot}005538300 - \overline{0{\cdot}26733}\,\Delta e$$

$$e = 0{\cdot}999915717 + \Delta e.$$

Hierbei sind die überstrichenen Zahlen Logarithmen; Δe ist in Einheiten der 10. Decimale auszudrücken, und es entspricht der wahrscheinlichsten Bahn: $\Delta e = 0$.

Die Periheldurchgänge 1843 Feb. 27·4 und 1880 Jän. 27·5 mittl. Berl. Zt. liegen $13483^{\text{Tg}} = 36^{\text{J}}9138$ auseinander, was einer

Halbachse $a = 11{\cdot}0865$ entspricht. Um nun die Umlaufszeit des Kometen auf diese Periode herabzudrücken, hat man zu setzen $\Delta e = -4984840$, und erhält damit die folgenden Correctionen die an **Hubbards** wahrscheinlichsten Elemente anzubringen sind

$$\begin{aligned} \Delta T &= -0{\cdot}07684^{\mathrm{T}} \\ \Delta \Omega &= -4^\circ 23' 16''{\cdot}4 \\ \Delta \omega &= -3\ \ 35\ \ \ 1{\cdot}8 \\ \Delta i &= -0\ \ 45\ \ 11{\cdot}4 \\ \Delta q &= +0{\cdot}00092252 \\ \Delta e &= -0{\cdot}000498484. \end{aligned}$$

Die Darstellung der Beobachtungen fällt aber jetzt ganz unbefriedigend aus, wie wohl am besten daraus hervorgeht, dass der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung von 8"4 in **Hubbards** bester Bahn sich auf 39"4 erhöht. Zugleich zeigt aber der Gang der Fehler auf den ersten Blick, dass die so gefundene Bahn unmöglich die wahrscheinlichste Ellipse mit 37 Jahren Umlaufszeit sein kann. Auch dies Resultat ist leicht erklärlich, da, von den grossen Änderungen der übrigen Elemente ganz abgesehen, die gerade hier so einflussreiche Periheldistanz sich um ein volles Sechstheil ihres Werthes vergrössert hat.

Ich versuchte daher, aus den Beobachtungen selbst direct eine bessere Bahn mit einer Umlaufszeit von 36·9138 Jahren abzuleiten. Dazu wählte ich die beiden äussersten Kap-Beobachtungen (vom 5. März und 19. April), welches auch mit Ausnahme der Tagbeobachtungen vom 28. Februar die äussersten der ganzen Reihe sind, und fügte als mittleren Ort die Kap-Beobachtung vom 25. März hinzu. An diesen drei Tagen ist die Rectascension durchwegs einige (fünf — acht) Minuten früher beobachtet als die Declination; ich reducirte daher die Beobachtungen durch Anbringen der Bewegung des Kometen zunächst auf die Mitte der Zeit, und erhielt dann nach Berücksichtigung von Parallaxe und Aberration, als Grundlage für die weiteren Rechnungen die folgenden, schon auf das mittlere Äquinoctium von 1843·0 sich beziehenden, und bereits in Länge und Breite verwandelten Orte, denen ich auch die Sonnencoordinaten beifüge.

1843	mittl. Berl. Zeit	λ	β	L	log R
März	5·28452	359°48′31″7	—13° 2′34″2	344°33′ 7″3	9·996725
„	25·30565	48 52 12·9	—26 15 21·6	4 28 14·7	9·999142
April	19·29222	73 50 3·6	—26 8 3·3	29 0 57·4	0·002219

Die Ellipse von 36·9 Jahren Umlaufszeit, welche durch die beiden äussersten Orte hindurchgeht, und den mittleren möglichst gut darstellt, ist die nachstehende:

$T =$ Feb. 27·37824 mittl. Berl. Zt.
$\pi = 78°\ 9'50''5$
$\Omega = 358\ 13\ \ 4·0$ mittl. Äq. 1843·0
$i = 143\ 42\ \ 1·6$
$lq = 7·787388$
$e = 0·99944716$

und der im mittleren Orte, im Sinne Beob.—Rechn. übrigbleibende Fehler:

$\Delta\lambda = -0'\ 4''3$
$\Delta\beta = +1\ 28·0''$

Um den immerhin ziemlich erheblichen Breitenfehler herabzumindern, ermittelte ich die Differentialquotienten der geocentrischen Orte nach den drei Elementen: i, Ω und $\pi - \Omega$ und erhielt durch Auflösung der so erhaltenen Bedingungsgleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate als Correktion für $\Delta i = +51''2$ $\Delta\Omega = +11''7$ $\Delta(\pi - \Omega) = +32''2$, und dadurch schliesslich die nachstehenden Elemente:

$T =$ Feb. 27·37824 mittl. Berl. Zt.
$\pi = 78°10'34''4$
$\Omega = 358\ 13\ 15·7$ mittl. Äq. 1843·0
$i = 143\ 42\ \ 1·6$
$lq = 7·787388$
$e = 0·99944716,$

welche die drei zu Grunde liegenden Beobachtungen im Sinne: Rech.—Beob. folgendermassen repräsentiren:

1843		Δλ	Δβ
März	5·28	+14″1	+14″0
„	25·31	+ 6·4	—51·9
April	19·29	—11·6	+36·5

Es ist nicht ohne Interesse, diese Darstellung mit jener zu vergleichen, welche nach Hubbards Formeln in der wahrscheinlichsten Ellipse von 36·9 Jahren (wie oben $\Delta e = -4984840$ in Einheiten der 10. Decimale) stattfinden soll. Zu diesem Zwecke setzte ich die obigen Fehler in Fehler der Äquatorealcoordinaten um, und füge dem Tableau der Übersicht wegen auch die Fehler in Hubbards bester Bahn bei:

	Ellipse von 36·9 Jahren nach Weiss		Ellipse von 36·9 Jahren interp. n. Hubb.		Hubbards beste Bahn. U=533j	
1843	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$
März 5·28	+ 7"0	+18·4	−117"9	+73"2	+25"7	+12"9
„ 25·31	+19·4	−48·6	+ 89·5	−12·9	+ 4·6	+ 5·5
April 19·29	−14·5	+35·1	− 54·3	+61·1	− 8·7	+ 9·3

Um wie viel besser meine Bahn den Beobachtungen genügt, als die nach Hubbards Formeln interpolirte, ist wohl ohneweiters ersichtlich; und es kommt dabei noch zu bedenken, dass man durch schickliche Variation von T und q die Fehler in meiner Bahn jedenfalls noch merkbar verkleinern könnte. Einen so guten Anschluss an eine Bahn von 36·9 Jahren wie an Hubbards beste Ellipse wird man freilich selbstverständlich nie erzielen; allein dies scheint mir gerade in diesem Falle von untergeordneter Bedeutung, wo der Kopf des Kometen dem mächtigem Schweife gegenüber ganz unscheinbar ist, und daher das Condensationscentrum mit dem Gravitationscentrum ganz gewiss nicht zusammenfällt.

Um zu sehen, wie die eben abgeleiteten Elemente zu den Beobachtungen des Jahres 1880 sich verhalten, verglich ich mit denselben Goulds Positionen aus Cordoba vom 6. und 19. Februar, welches die äussersten bisher zugänglichen genaueren Beobachtungen des Kometen aus der diesjährigen Erscheinung sind. Befreit man dieselben von Parallaxe und Aberration, so erhält man nach Verwandlung in Länge und Breite, mit Hinzufügung des Sonnenortes, alles bezogen auf das mittlere Äquinoctium 1880·0

1880	mittl. Berl. Zt.	λ	β	L	log R
Februar	6·57129	332°32'51"1	−24°13'16"5	317°40'22"4	9·994087
„	19·58625	18 10 5·6	−38 30 33·7	330 49 25·5	9·995200

Das obige Elementensystem auf 1880·0 reducirt, lautet unter Annahme des Periheldurchganges Jän. 27·47057 mittl. Berl.

Zt., den eine vorläufige Rechnung als denjenigen erkennen liess, mit dem die Beobachtungen sich am besten darstellen lassen:

$$T = 1880 \text{ Jan. } 27\cdot47057 \text{ mittl. Berl. Zt.}$$
$$\left.\begin{aligned}\pi &= 78°41'42''9\\ \Omega &= 358\ 44\ 20\cdot0\\ i &= 143\ 43\ 10\cdot8\end{aligned}\right\}\text{ mittl. Äq. } 1880\cdot0$$
$$lq = 7\cdot787388$$
$$e = 0\cdot99944716.$$

Die in den beiden Beobachtungen übrigbleibenden Fehler, im Sinne: Rech.—Beob. sind:

	$\Delta\lambda$	$\Delta\beta$
Febr. 6·57	—5'27"8	—1'59"6
„ 19·59	+2 37·8	—0 21·6

Bedenkt man nun, dass das der Vergleichung zu Grunde liegende Elementensystem blos aus drei Beobachtungen des Jahres 1843 abgeleitet wurde, und dass die Störungen des Kometen während seines ganzen Umlaufes, die allerdings nicht bedeutend sein können, vernachlässigt sind, so muss man nach diesen Untersuchungen die Identität der Kometen 1843 I und 1880 *a* wohl als zweifellos festgestellt ansehen. Es dürfte daher jetzt auch an der Zeit sein, etwas näher auf die frühere Geschichte dieses Himmelskörpers einzugehen.

Schon bei seinem Erscheinen im Jahre 1843 wurden die verschiedenster Umlaufszeiten für ihn in Anspruch genommen, und er in Folge dessen mit einer grossen Anzahl von Kometen früherer Jahrhunderte in Verbindung gebracht. Nachdem nun aber die wahre Dauer seiner Umlaufszeit festgestellt ist, bietet wohl nur noch die von Boguslawski aufgestellte Periode von 147 Jahren 4 Monaten ein grösseres Interesse dar, weil sie gerade das Vierfache der wahren ist. Boguslawski glaubte nämlich unter Annahme dieser Periode, und einer Verlängerung derselben durch das sogenannte widerstehende Mittel von je 12 Tagen bei jedem vorhergehenden Umlaufe, den Kometen fast ohne Unterbrechung bis zum Jahre 371 vor Christi Geburt verfolgen zu können, indem er folgendes Tableau aufstellte: [1]

[1] Verhandlungen der schles. Gesellschaft für vaterländische Cultur 1845, pag. 87 ff.

1.	Vor	Christi	Geburt	371	Januar **
2.	„	„	„	224	November *
3.	„	„	„	76	September *
4.	Nach	„	„	72	Juli *
5.	„	„	„	220	Mai *
6.	„	„	„	368	Januar *
7.	„	„	„	515	October *
8.	„	„	„	663	Mai *
9.	„	„	„	811	Januar
10.	„	„	„	958	Juli *
11.	„	„	„	1106	Februar **
12.	„	„	„	1253	Juli *
13.	„	„	„	1401	Februar **
14.	„	„	„	1548	Juni *
15.	„	„	„	1695	October ***
16.	„	„	„	1843	Februar, März ***

Dabei bedeutet ein Stern, dass in den angegebenen Jahren wohl Nachrichten von Kometenerscheinungen vorliegen, aber ohne jedes weitere brauchbare Detail, während mehrere Sterne auf vollständigere Notizen hinweisen. Man sieht daraus, dass mit Ausnahme des Jahres 811 in der That jeder Umlauf vertreten ist; allein in der Regel von solchen Kometen, über die Boguslawski ausser deren Existenz weiter keine Nachrichten vorfand. Auch seither sind für diese Kometen, so viel ich weiss, keine Quellen mit näheren Angaben aufgefunden worden; es lassen sich daher für ihre Identität mit dem Kometen 1843 I keine Belege beibringen, ausser dem sehr precären, des nahen Zusammentreffens mit der supponirten Umlaufszeit. Es scheint mir daher das Zweckmässigste, derartige Kometenerscheinungen, wenigstens vorläufig, ganz ausser Acht zu lassen, und nur jene einer näheren Discussion zu unterziehen, bei denen wenigstens etwas über den Lauf und die Stellung des Kometen angegeben ist. Ehe ich jedoch dazu schreite, will ich zuvor eine Bemerkung einschalten.

Mit der nun viermal kürzeren Umlaufszeit erwartete ich anfänglich, noch eine stattliche Anzahl von Kometen früherer Zeit mit dem Unserigen identificiren zu können, fand mich jedoch darin getäuscht. Die Ursache davon habe ich bereits an einem

andern Orte[1] ausführlicher erörtert: sie liegt in den eigenthümlichen Bahnverhältnissen des Kometen, welche, verbunden mit einer Umlaufszeit von 36 Jahren 11 Monaten, bewirken, dass er nach einem auf der nördlichen Halbkugel beobachteten Periheldurchgange auf dieser die zwei bis drei folgenden in der Regel nicht gesehen werden kann. Allein der Komet besitzt eine andere seltene Eigenschaft, nämlich die, dass er den Erfahrungen von 1843 zufolge zur Zeit des Perihels, sogar in der unmittelbaren Nähe der Sonne bequem mit freiem Auge sichtbar ist, und da man wohl annehmen muss, dass er bei jedem Periheldurchgange einen nicht unbeträchtlichen Theil seiner Materie abstösst, darf man füglich erwarten, dass er in früheren Jahrhunderten diese Eigenschaft in noch erhöhtem Masse besessen habe, und daher während seiner Periheldurchgänge bereits öfter mit freiem Auge werde wahrgenommen worden sein. In der That erwähnen auch die älteren Kometographen mehrfach Beobachtungen von Gestirnen am Tage, von Seite der Beobachter zuweilen sogar mit der ausdrücklichen Bezeichnung als Kometen. Da indess damals noch kein sicher beglaubigtes Beispiel der Sichtbarkeit eines solchen bei Tage vorlag, erklärt Pingré derartige Beobachtungen entweder für Beobachtungen der Venus bei Tage, was sie wohl auch theilweise sein mögen, oder für Meteore u. dgl., während Hevel dieselben meistens sogar nur für Nebensonnen hält. Es kommt jedoch darunter mindestens eine vor, welche, wie ich glaube, mit grosser Wahrscheinlichkeit auf unseren Kometen zurückgeführt werden kann, nämlich:

1179. Vers la sixième heure du jour, le 1er août on vit une étoile près du soleil (Pingré I, 395).

Zwei weitere ähnliche Beobachtungen will ich gleich hier noch anfügen, nämlich:

1363. La veille de la Trinité (27 mai) avant midi, vers la troisième heure du jour on vit à Paris une étoile très-petite vers le lieu du ciel où le soleil est à midi; on la distingua durant quelques jours (Pingré I, 440).

---

[1] Akad. Anzeiger XVII, pag. 68; Astr. Nachr. XCVII, pag. 63.

1511. Cardan dit avoir vu en 1511 à Milan, en plein jour, et par un ciel fort serein une étoile extrêmement éclatante (Pingré I, 483).

Die erste Beobachtung könnte sich wohl auf den Kometen beziehen; es ist nur auffallend, dass das Gestirn durch mehrere Tage, und wie es scheint, immerhin ziemlich entfernt von der Sonne gesehen wurde, überdies müsste man einen Fehler in der Jahreszahl annehmen, falls sich einer der Kometen von 1402 als identisch mit dem des Jahres 1843 nachweisen liesse. Bei der zweiten Beobachtung ist leider weder die Zeit noch die Lage gegen die Sonne angegeben; sie kann daher auch, selbst wenn man sie ohneweiters für eine Kometenbeoachtung gelten lässt, dem Kometen angehören, welcher nach Hevel (Cometographia pag. 843) „A. Chr. 1511 in Aegypto, Arabia et Aethiopia, aspectu terribilis apparuit, à 30. Maji usque ad tertium Julii, in Signo Leonis flagrans". Dieser Komet kann aber der des Jahres 1843 nicht gewesen sein.

Auf eine andere Tagbeobachtung des Kometen werden wir später noch bei der Discussion einzelner Kometenerscheinungen stossen, die wir mit der des Kometen von 1695 beginnen wollen.

Es hat bereits Boguslawski in seiner oben angezogenen Abhandlung angegeben, dass „die Elemente des grossen Märzkometen von 1843, mit Annahme der Zeit des damaligen Durchganges durch die Sonnennähe am 24. October 1695 den scheinbaren Lauf des Kometen während seiner ganzen Sichtbarkeit so vollkommen befriedigend darstellen, wie man bei jenen Angaben nur immer wünschen kann", und dass Burkhardt's Elemente dies nicht zu leisten vermögen. Einer brieflichen Mittheilung zufolge ist Prof. Winnecke bei einer Untersuchung des Laufes des Kometen von 1695, deren Detail er wohl seinerzeit veröffentlichen wird, zu demselben Resultate gelangt, und auch ich habe mich von der Richtigkeit desselben überzeugt. Reducirt man nämlich in meiner Bahn von 36·9 Jahren Umlaufszeit die Elemente, welche durch die Präcession afficirt werden, auf 1695·0, so erhält man:

$$\left.\begin{aligned} \pi &= 76^\circ\ 6'0 \\ \Omega &= 356\ \ \ 9\cdot0 \\ i &= 143\ \ 41\cdot7 \end{aligned}\right\}\ \text{mittl. Äq. } 1695\cdot0$$

Nimmt man nun für die Zeit des Periheldurchganges Oct. 24 0^h mittl. Pariser Zeit, so gestaltet sich der Lauf des Kometen zwischen October 27 und November 6 folgendermassen:

1695 mittl. Par. Zt.	λ	β	α	δ
October 27·0	203°3	— 8°3	198°2	—17°2
November 6·0	194·3	—19·6	184·0	—23·5
„ 16·0	188·2	—30·5	173·8	—31·1
„ 26·0	181·3	—41·1	161·5	—37·5.

Zur Erleichterung der Vergleichung dieser Positionen mit den damaligen Beobachtungen habe ich auch die Rectascension und Declination beigefügt. Diese Coordinaten wurden indess nur an einem Globus von 1 Meter Durchmesser abgelesen, der ein doppeltes Gradnetz auf Äquator und Ecliptik bezogen besitzt, und können desshalb leicht um Bruchtheile eines Grades falsch sein, was indess hier von keiner Bedeutung ist. Die Sonnenorte sind Le Verriers Tafeln entnommen mit Vernachlässigung der Nutation und der kleineren Planetenstörungen, also auf etwa eine halbe Bogenminute genau. Sie lauten:

1695 mittl. Par. Zt.		L	lR
October	27·0	214° 17'4	9·99672
November	6·0	224 19·2	9·99565
„	16·0	234 23·9	9·99468
„	26·0	244 31·0	9·99387.

Durch eine Vergleichung der obigen Ephemeride mit Pingrès Angaben kann man sich nun sofort überzeugen, dass Boguslawski's Ausspruch in der That vollkommen berechtigt ist; ich halte daher die Identität dieses Kometen mit dem von 1843 für zweifellos.

Wenden wir uns nun sogleich zu dem grossen Februarkometen von 1106, mit dessen Discussion ich mich desshalb eingehender beschäftigen will, weil erst vor kurzem seine Identität mit dem Märzkometen von 1843 lebhaft bekämpft wurde. (Nature Vol. XXII, pag. 18.)

Mit Weglassen alles unwichtigen Details und einiger offenbarer Unrichtigkeiten, hat Pingré in seiner Cometographie (I pag. 384—387) nachstehende Notizen über diesen Himmelskörper gesammelt:

On vit d'abord le 4, ou selon d'autres le 5 février une étoile qui n'était distante du soleil que d'une pied et demi; elle fut vue ainsi depuis la troisième jusqu'à la neuvième heure du jour. Quelques auteurs ont donné à cette étoile le nom de Comète....

„Au mois de février, disent trois historiens contemporains le jour, que nous comptions pour premier de la lune (donc le 7 février)[1] une Comète parut dans le ciel, et nous surprit fort. Placée vers le lieu du ciel où le soleil se couche en hiver, elle étendait au loin un rayon blanchâtre, qui ressemblait à une toile de lin. Depuis le commencement de son apparition, tant la Comète même, que son rayon qui imitait la blancheur de la neige, diminuèrent de jour en jour". Ces dernières paroles ne doivent pas cependant être prises à la rigeur, comme si la Comète eût commencé a diminuer dès les 8 de février, et eût continué de décroître les jours suivants. Au contraire, selon quelques chroniques „ses rayons, plus blancs que le lait, paraissaient augmenter tous les jours"........

Il paraît qu'en occident on ne la vit pour la première fois que le 16 et en quelques lieux le 18 du même mois. On est encore moins d'accord sur sa durée. Selon quelques-uns elle ne parut que durant quatorze ou quinze jours; selon d'autres, elle brûla pendant quarante jours, ou pendant tout les Carême, depuis le 7 février jusqu'au 25 mars, ce qui fait quarante-six jours d'apparition. Après cinquante jours d'apparition „la vue la plus perçante avait de la peine à la distinguer" dit un des témoins oculaires; un autre enfin prolonge sa durée jusqu'à cinquante-six jours et au-delà.

A Constantinople et en Palestine „on vit la Comète dès le 7 février; elle était ce jour-la vers le commencement du signe des poissons". On la vit le 10 en Chine, vers la fin du même signe; „sa queue avait 60 dégrés de longueur. Le 7, on la voyait

---

[1] Dans un manuscript de la Bibliothèque de Sainte-Geneviève, que je juge du XIII[e] siècle au plus tard..... la première apparition de la Comète de 1106 y est expressément datée du 7 des ides de février ou du 7 février. La date par la lune pourrait être équivoque, celle-ci ne l'est pas. Il y est dit de plus, que la Comète fut vit cinquante-six jours et au-delà: les imprimés ne portent que cinquante jours.

vers la parti du ciel où le soleil a coutûme de se coucher en hiver; sa queue s'étendait jusqu'au commencement du signe des Gémeaux, sous la constellation d'Orion" .....On ne voit pas que la Comète ait été observée du 10 au 16 février. Alors, c'est-à-dire vers le 16 ou le 18 de février „elle avait passé des parties australes du ciel aux parties occidentales; on la voyait en plein occident; c'était du côté de l'occident qu'on l'observait, aussitôt après le coucher du soleil".... Plusieurs jours s'écoulèrent, et „la Comète parut du côté du septentrion vers l'occident, sa queue, semblable à une grande poutre, regardait la partie du ciel qui est entre le septentrio et l'orient; on la voyait jusque vers le milieu de la nuit. Durant vingt-cinq jours elle brillait de la même manière à la même heure" paraissant n'avoir d'autre mouvement, que celui du soleil et „elle avait en conséquence un mouvement bien réel d'occident en orient".

Eine werthvolle Ergänzung und theilweise Berichtigung über den Lauf des Kometen gegen das Ende seiner Sichtbarkeit findet man in Hevels Cometographia. Die betreffenden Stellen (pag. 821 und 822) lauten:

Stella insolita hoc anno primâ Quadragesimae hebdomadâ fer. 6 circa vesperum in Austrum et Occidentem lucere visa est et per 25 dies eâdem horâ semper splenduit.

De hoc Cometa Historia ecclesiastica ex Simeone Dunelmensi Monacho sic refert: Anno Domini 1106, 14 Calend. Martii ostensa est Stella quaedam insolita, et 25 dies eodem modo eâdemque horâ visa est lucere inter Austrum et Occidentem, parva visa est et obscura, sed splendor, qui de eâ exivit, valde erat clarus, et quasi ingens trabs de Orientali et Aquilonari parte claritas ingessit se in eandem Stellam.

Dieser Komet wurde auch, wie bereits erwähnt, in China beobachtet. Über diese Beobachtungen enthält J. Williams Werk: Observations of Comets from B. C. 611 to A. C. 1640 extracted from the Chinese Annals, die folgenden Notizen, wobei das in eckige Klammern gesetzte Williams Commentare zum chinesischen Texte sind.

In the reign of Hwuy Tsung [A. C. 1101—1125], the 5th year of the epoch Tsung Ning [1102—1106; 5th year 1106] the

1st moon, day Woo Seuh [February 10] a comet appeared in the west. It was like a great Pei Kow [a kind of vessel or measure]. The luminous envelope was scattered. It appeared like a broken-up star. It was 60 cubits in length and was 3 cubits in breadth. Its direction was to the north-east. It passed S. D. Kwei. It passed through S. D. Lew, Wei, Maou, and Peih. It then entered into the clouds and was no more seen.

Aus diesen Notizen geht hervor, dass, nachdem am 4. oder 5. Februar, oder vielleicht richtiger, an beiden Tagen, ein Komet ganz in der Nähe der Sonne bei hellem Tage sichtbar gewesen war, sich derselbe zuerst im Oriente, in mässigen nördlichen Breiten (30° bis 35°) am 7. Februar am Abendhimmel zeigte, und zwar am Anfange des Zeichens der Fische (Länge 330° bis 360°) in einer südlichen Declination von etwa 20° mit einem langen, einem Balken gleichenden, also schmalen Schweife, der bis in den Orion reichte. Ganz ähnlich sah man diesen Kometen zum ersten Male am 10. Februar in China; nur war er inzwischen gegen das Ende des Zeichens der Fische vorgerückt. In Mitteleuropa, also in grösseren nördlichen Breiten, trat er aber erst um die Mitte des Monates (16. bis 18. Februar) aus der Abenddämmerung hervor, stand am Beginne des Abends in Südwesten, und schien seine relative Sellung gegen die Sonne durch die folgenden 25 Tage wenig zu ändern, näherte sich indess langsam dem Äquator, da er nach und nach aus den südlichen Partien des Himmels in die westlichen übertrat, und sich (aber blos nach Einem Schriftsteller) am Ende seiner Sichtbarkeit gegen Ende März sogar über West hinaus nach Nord gewendet haben soll.

Die leider sehr dürftigen chinesischen Beobachtungen stimmen mit den europäischen, soweit sich dies bei dem Mangel jeder näheren Zeitangabe beurtheilen lässt, gut überein. Nur scheinen sie für den ersten Augenblick dem Kometen eine weit nördlichere Stellung zuzuweisen. Denn die Leitsterne der genannten 5 Regionen (Mondhäuser, Stellar Divisions) sind nach Williams für Kwei: β, δ, ε Andromedæ und einige Sterne der Fische; für Lew: α, β, γ Arietis; für Maou: die Plejaden und für Peih: die Hyaden. Man darf jedoch nicht vergessen, dass die Mondhäuser nur zur Bestimmung der Rectascensionen dienten,

und in Declination vom Parallel der Circumpolarsterne (circle of perpetual apparition) oder auch dem Pole selbst, bis zu den südlichsten eben noch sichtbaren Sternen reichten, und dass man als Leitsterne für dieselben in der Regel auffallendere Sterngruppen in der Nähe der Ekliptik wählte. Wenn daher ausser der Region nicht ausdrücklich ein Stern genannt wird, bei welchem der Komet stand, was hier nirgends der Fall ist, ist man nur berechtigt zu schliessen, dass er sich innerhalb der beiden Declinationskreise befunden habe, welche das Mondhaus begrenzen.[1] Die chinesischen Beobachtungen dieses Kometen sagen daher nur aus, dass seine Rectascension nach und nach von etwa 350° bis gegen 60° zugenommen habe.

Soll nun dieser Komet mit dem des Jahres 1843 identisch sein, so muss sein Periheldurchgang, nach den Erfahrungen im Jahre 1843 sehr nahe mit der Zeit seiner Sichtbarkeit am hellen Tage neben der Sonne zusammenfallen. Setzen wir daher dafür Februar 4 0^h mittl. Par. Zeit und reduciren wir die Elemente, welche von der Präcession geändert werden, auf 1106, so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} \pi &= 67^\circ 52'9 \\ \Omega &= 347\ \ 56\cdot 5 \\ i &= 143\ \ 34\cdot 0 \end{aligned}\right\} \text{mittl. Äq. } 1106\cdot 0.$$

[1] Belege hiefür kann man auch in Williams Werke mehrfach finden, von denen hier nur zwei besonders bemerkenswerthe angeführt werden mögen. Dabei ist wieder wie oben, dem chinesischen Texte Williams Erklärung in eckigen Klammern beigesetzt.

pag. 72 Nr. 293 In the same year, the 6th moon, day Sin Sze [A. C. 1362 June 29] a comet was seen in Tsze Wei Yuen [circle of perpetual apparition]. Its place was in $2^\circ \frac{90}{100}$ of S. D. New [determined by α, β etc. Capricorni].... Its course was to the southwest. On the day Woo Tsze [July 6] the luminous envelope of the comet swept Shang Tse (Θ Draconis).

pag. 76 Nr. 306. In the 6th moon, of the same year, day Woo Yin [A. C 1439 July 12] a comet was seen in the S. D. Peih [determined by γ Pegasi and α Andromedae] near the asterism so called.

Man vergleiche auch noch Nr 341, 297, 293, 292, 276 etc.

Ferner liefern Le Verriers Sonnentafeln mit denselben Abkürzungen, wie beim Kometen von 1695 berechnet folgende Sonnenorte:

1106 mittl. Par. Zt.		L		lR
Februar	7·0	325°	0'6	9·99589
„	17·0	335	1·6	9·99703
„	27·0	344	59·4	9·99825
März	9·0	354	53·7	9·99951
	19·0	4	44·6	0·00080
	29·0	14	34·5	0·00212

Damit erhält man die nachstehende Ephemeride, bei der ich die Rectascensionen und Declinationen wieder nur mit Hilfe des Globus aus Länge und Breite abgeleitet habe:

1106 mittl. Par. Zt.		λ	β	α	δ
Februar	7·0	332°0	— 7°9	338°2	—18°3
„	17·0	4·8	22·9	14·0	19·7
„	27·0	29·1	27·8	36·7	15·5
März	9·0	44·5	28·4	51·0	11·4
„	19·0	55·2	27·9	58·0	8·5
„	29·0	62·4	—27·2	64·5	— 6·1

Der blosse Anblick dieser Ephemeride zeigt, dass sie fast alle Angaben über den Lauf des Kometen so treu wiedergibt, wie man dies nur immer wünschen kann. Namentlich stellt sie auch die gutverbürgte wichtige Nachricht vollkommen dar, dass der Komet am 7. Februar am Anfange des Zeichens der Fische in einer so südlichen Declination stand, wie sie die Sonne im Winter besitzt. Auch der mehrfach hervorgehobene Umstand, dass er von Mitte oder Ende Februar an durch 25 Tage seine relative Lage gegen die Sonne verhältnissmässig wenig änderte, findet sich in der Ephemeride ausgesprochen.

Allerdings fehlt es auch nicht an Schwierigkeiten. Gegen das Ende seiner Sichtbarkeit soll sich der Komet im Westen, nach einem Schriftsteller sogar darüber hinaus gegen Norden zu gezeigt haben. Allein selbst abgesehen davon, dass er von den

meisten nach Südwest versetzt wird, näherte er sich Ende März dem Äquator so sehr, dass diese Angaben sich schon durch einen geringen Orientirungsfehler am Himmel erklären lassen. Eine ähnliche Bewandtniss hat es mit der Nachricht über die Schweifrichtung, die in der letzten Zeit von den chinesischen und europäischen Beobachtern übereinstimmend als Nordost bezeichnet wird. Bedenkt man nähmlich, dass am Ende seiner Sichtbarkeit Komet und Sonne dem Äquator nahe standen, der Schweif also wahrscheinlich demselben nahe parallel lief, und dass der Äquator, besonders in geringeren Breiten, ziemlich steil am Horizonte emporsteigt, so sieht man, dass schon eine schwache Zurückkrümmung des Schweifes nach Nord diese Erscheinung herbeizuführen vermag. Ich sehe daher nicht ein, warum diese Nachricht mit den Elementen des Kometen von 1843 ganz unvereinbar ist, und pflichte vielmehr dem Ausspruche von Laugier und Mauvais (Comptes rendus XVI, 921) bei, dass die Beobachtungen des Jahres 1106 durch die Elemente des Kometen 1843 I dargestellt werden können. Ich lege namentlich auch ein grosses Gewicht auf die Thatsache, dass der am 4. Februar am hellen Tage neben der Sonne gesehene Komet sich bis zum 7. Februar genau dorthin bewegt hatte, wohin er nach den Elementen des ebenfalls zur Zeit seines Periheldurchganges neben der Sonne sichtbaren Kometen von 1843 hätte stehen sollen, und halte dies für ein so schwerwiegendes Argument für die Identität beider Himmelskörper, dass es nur durch sehr triftige Gegengründe entkräftet werden könnte.

Was endlich das äussere Ansehen des Kometen von 1106 betrifft, wird der lange, schmale (nach den europäischen Beschreibungen balkenförmige, nach den chinesischen auf eine Länge von 60° blos 3° breite) Schweif als sehr weiss geschildert, und in der Historia ecclesiastica der Kopf ausdrücklich als ganz unscheinbar gegen den Schweif bezeichnet; wenigstens glaube ich, dass die Worte: „parva visa est et obscura, sed splendor, qui de eâ exivit, valde erat clarus“ keine andere Deutung zulassen.

Diese Beschreibung passt auch genau auf die Kometen von 1843 und 1880, bei denen die verhältnissmässig geringe Breite

des Schweifes und die Unscheinbarkeit des Kernes ebenfalls als charakteristische Eigenthümlichkeiten hervorgehoben werden. Die Farbe des Schweifes beim Kometen von 1843 wird von vielen Beobachtern als weiss, zum Theil auch als sehr weiss bezeichnet, während ich darüber bisher vom Kometen von 1880 nur die Notiz von Ch. Todd gefunden habe, dass der Schweif am 2. Februar „appeared as a narrow whitisch auroral streak“ (Month. Not. Roy. Ast. S. XL, 298), und die von L. A. Eddie, dass er am 2. Februar „shone with a light of a pale straw colour, and was perfectly colourless after the first evening“ (Ibid. p. 299, 300). Es wäre nicht ohne Interesse, wenn B. A. Gould, der dieses Gestirn am eingehendsten und sorgfältigsten verfolgt zu haben scheint, noch nachträglich nähere Angaben darüber machen würde, so weit er und seine Mitarbeiter sich noch daran erinnern.

Nach den bisherigen Untersuchungen glaube ich also mit Hinzuziehung der Tagbeobachtung des Jahres 1179 folgende Perihelpassagen des Kometen 1880 a mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als beobachtet nachgewiesen zu haben:

Zahl d. Periheldurchgänge vor 1880	Perihelzeit	Mittlere Dauer eines Umlaufes in der Zwischenzeit
21	1106 Februar 4	jh
		36·75
19	1179 August 1	
		36·87
5	1695 October 24	
		36·83
1	1843 Februar 27	
		36·91
0	1880 Jänner 27	

Von diesen Epochen als Basis ausgehend, hoffte ich nun zunächst zwischen 1179 und 1695 noch ein paar weitere Perihelpassagen des Kometen nachweisen zu können, allein vergeblich. Ich fand nämlich bei keinem der Kometen, die hierbei in Frage kommen, hinreichend genaue Angaben, um ihre Identität mit dem Unserigen noch durch andere, bessere Gründe als die nahe Gleichheit der Zwischenzeiten stützen zu können. Namentlich wäre mir das Auffinden einer Wiedererscheinung um die Zeit der Mitte der grossen Lücke, also etwa um 1400 sehr erwünscht gewesen, weil sich dadurch natürlich die Unsicherheit über die Zeit der Rückkehr des Kometen bei den noch fehlenden Umläufen sofort in

hohem Grade verringert hätte. Nun soll allerdings den europäischen Chroniken zufolge zwischen 1399 und 1403 jährlich ein Komet von erschreckender Grösse erschienen sein; doch wird er, mit Ausnahme der Jahreszahl, vielfach sehr ähnlich beschrieben. Pingré glaubt daher, dass alle diese Nachrichten sich auf einen und denselben Kometen beziehen, dessen Erscheinung er auf Februar und März 1402 verlegt. Dadurch bringt er eine Menge Notizen über diesen Kometen zusammen, die sich aber zum Theil in so eigenthümlicher Weise widersprechen, dass es mir wenigstens wahrscheinlicher vorkommt, es seien doch zwei grosse Kometen zwischen 1400 und 1402, beidemale in den ersten Monaten des Jahres erschienen. Die Confusion wird übrigens noch dadurch erhöht, dass sich im Jahre 1402 kurz nach dem Verschwinden des ersten noch ein zweiter mächtiger Komet gezeigt haben soll. Die chinesischen Annalen können zur Lösung der Zweifel nichts beitragen, weil sie leider gerade in dieser Zeit sehr arm an Berichten über Kometen sind. So viel möchte ich indess bemerken, dass, wenn in jenen Jahren ausser einem Kometen im Februar und März 1402 kein zweiter zu derselben Jahreszeit sichtbar war, und daher in der That alle Nachrichten auf einen einzigen Kometen bezogen werden müssen, dies der Komet von 1843 nicht gewesen sein kann.

Die Tagbeobachtungen der Jahre 1363 und 1511 habe ich schon oben angeführt. Lässt man sie als Beobachtungen unseres Kometen gelten, und nimmt man in Ermangelung einer näheren Angabe für die Epoche der letzteren die Jahresmitte an, so gestaltet sich die Reihe der bisher beobachteten Perihelpassagen so:

Zahl d. Perih. durchg. von 1880	Perihelzeit	Mittlere Dauer eines Uml. in d. Zwischenzeit
21	1106 Februar 4	
		36·75
19	1179 August 1	
		36·76
14	1363 Mai 27	
		37·02
10	1511 (Jahresmitte)	
		36·86
5	1695 October 24	
		36·83
1	1843 Februar 27	
		36·91
0	1880 Jänner 27	

Die beiden eben hinzugefügten Tagbeobachtungen passen also, wie man sieht, sehr gut zu den übrigen, was es immerhin ziemlich wahrscheinlich macht, dass sie wirklich unserem Kometen angehörten.

Weiter zurück als bis zum Jahre 1106 habe ich den Kometen vorläufig nicht genauer verfolgt; glaube auch kaum, dass es zu einem nennenswerthen Resultate geführt hätte.

Der berühmte Komet des Aristoteles (371 vor Christi Geburt), bis auf welchen Laugier und Boguslawski zurückgehen, wäre vermuthlich die 61. Perihelpassage vor 1880, und die mittlere Dauer eines Umlaufes in der ganzen Zwischenzeit 36·90 Jahre.

Im Jahre 1843 wurde auch die Identität des Kometen mit dem ersten des Jahres 1702 und mit dem von 1668 vielfach erörtert, und diese Idee in der jüngsten Zeit von B. A. Gould wieder in Erwägung gezogen. (Astr. Nachr. XCVII, p. 57 ff.) Was nun den erstgenannten Himmelskörper betrifft, lauten die mir bekannten Nachrichten über denselben zu unbestimmt, als dass man daraus auch nur halbwegs sichere Schlüsse über die Elemente seiner Bahn ziehen könnte. Etwas anders verhält es sich mit dem Kometen von 1668. Hier lässt sich nicht leugnen, dass seine Erscheinung viel Ähnlichkeit mit der des Kometen von 1843 verräth; auch ist es immerhin beachtenswerth, dass die Elemente dieses Kometen seinen Lauf ziemlich gut darstellen, wobei freilich nicht verschwiegen werden darf, dass sich die rohen Beobachtungen besser an andere Elemente anschliessen, die von denen des Kometen von 1843 total verschieden sind. Ausserdem muss man unter der Annahme der Identität der Kometen von 1668 und 1843 den Periheldurchgang des ersteren auf denselben Tag verlegen, wie den des letzteren. Das Gestirn muss daher in beiden Erscheinungen fast genau denselben Weg am Himmel beschrieben haben, und es ist dann immerhin auffallend, dass es im Jahre 1668 in Mitteleuropa (jenseits Italien und Südfrankreich) nirgends gesehen wurde, während sein Erscheinen im Jahre 1843 so allgemein Sensation erregte. Dazu kommt noch, dass man die Umlaufszeit auf 9 Jahre herabsetzen müsste, um die successiven Perihelpassagen in 1668, 1695, 1843 und 1880 miteinander verbinden zu können, was doch wohl

kaum angehen dürfte. Ich glaube daher eher, dass wir hier wieder einen der interessanten Fälle vor uns hätten, wo mehrere Kometen fast in ein und derselben Bahn einhergehen, falls strenge nachgewiesen werden könnte, dass die Elemente des Kometen von 1668 wirklich denen des Kometen von 1843 sehr nahe gleichen; jedenfalls aber würden die Beobachtungen des Jahres 1668 eine erneuerte, eingehende Discussion sehr verdienen. Übrigens hat sich gerade bei den Untersuchungen über die Identität dieses Kometen mit denen früherer Jahrhunderte wieder mehrfach gezeigt, wie unsicher die in unseren Kometenverzeichnissen vorkommenden Bahnen aus älterer Zeit sind. Es wäre daher gewiss sehr verdienstlich, wenn sich Jemand der allerdings mühevollen und zeitraubenden Arbeit unterziehen würde, die Bahnbestimmungen von älteren Kometen einer genauen Revision zu unterziehen, und dabei auch die Grenzen der Unsicherheit der gefundenen Elemente zu bestimmen. Denn das Anführen von Bahnen, wie die Burckhardt'sche des Kometen von 1695 sowie vieler anderer, welche mit der wahren Bahn keine Spur von Ähnlichkeit aufweisen, ist nicht nur werthlos, sondern auch insofern schädlich, als es sehr leicht auf falsche Fährten leiten kann.

Die Auffindung der Periodicität des grossen Märzkometen von 1843 bietet in mehrfacher Beziehung ein erhöhtes Interesse dar. Unter den mächtigen Kometen hat er bei weitem die kürzeste Umlaufszeit, und überdies eine Bahn, vermöge welcher er sich keinem Planeten unseres Sonnensystems erheblich nähern kann, was meines Wissens bisher bei keinem anderen Kometen von kurzer Umlaufszeit vorkommt. Das Hauptinteresse aber concentrirt sich darin, dass er vermöge seiner ungemein geringen Periheldistanz und vermöge seiner Bahnlage, die grössere Störungen von Seite der Planeten ausschliesst, wie kein zweiter geeignet ist, uns über die Existenz und das Wesen des widerstehenden Mittels Aufschlüsse zu verschaffen. Und in der That glaube ich es schon jetzt als das wichtigste Resultat der vorliegenden Untersuchung hinstellen zu können, dass ein widerstehendes Mittel, wenigstens in der Form, in der es Encke zur Erklärung der Anomalien in der Bewegung des seinen Namen tragenden Kometen einführt, nicht vorhanden ist. Denn ein solches hätte die Umlaufszeit dieses Kometen in den 21 seit 1106

zurückgelegten Revolutionen bereits auf die Dauer weniger Jahre herabbringen müssen, während es nach meinem obigen Tableau noch keinen merkbaren Einfluss auf dieselbe auszuüben vermochte. — Mit diesem Ergebnisse stehen auch die Erfahrungen an den übrigen Kometen mit kleinen Periheldistanzen im Einklange. Es müssten nämlich, wie eine leichte Überlegung zeigt, alle Bahnen mit Periheldistanzen unter 0·1 durch ein widerstehendes Mittel im Sinne E n c k e's in kurzer Zeit zu sehr prononcirten Ellipsen umgestaltet werden, während von dem ganzen Dutzend solcher Himmelskörper, das wir kennen, mit Ausnahme des vorliegenden, kein einziger eine stark elliptische Bahn aufweist.

Bestimmung der Bahn des Planeten (178) Belisana.

Von Hans Freiherrn v. Rüling,
k. k. Lieutenant des Ruhestandes und Assistent der k. k. ö. Gradmessung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juni 1880.)

Am 6. November 1877 war von dem Vorstande der k. k. Marine-Sternwarte zu Pola, Herrn J. Palisa, ein neuer Planet entdeckt worden und hatte in dem Circular Nr. 80 zum Berliner astronom. Jahrbuche die Nummer 177 erhalten. Mittlerweile war jedoch die Auffindung eines andern Planeten durch Mr. Watson in Ann Arbor U. S. bekannt geworden, welcher seiner Entdeckungszeit nach unter Nummer 175 hatte eingereiht werden müssen; es wurde also Palisa's Planeten im Circular 81 die Nummer 178 zugetheilt. Nummer 83 der erwähnten Publication brachte die Mittheilung, dass Herr Löwy in Paris dem Planeten (178) den Namen Belisana gegeben habe.

Seitdem war der neu aufgefundene Himmelskörper in die zweite Opposition getreten, ohne dass dessen Beobachtung hätte wiederholt werden können. Da entschloss sich der Observator der k. k. Gradmessung, Herr Ferdinand Anton, zu dem Versuche einer Bahnbestimmung, trat jedoch diesen, als ich zur selben Zeit von Herrn Regierungsrath v. Oppolzer die Anregung zur Befassung mit einer selbständigen astronomischen Arbeit empfangen hatte, gütig an mich ab.

Es galt nun aus dem vorliegenden Materiale und zwar: den in Nr. 2211 der Astronomischen Nachrichten mitgetheilten Polaner, den in Circular 80 enthaltenen beiden Wiener Beobachtungen und dem aus der Beobachtungsreihe: November 6, 15, 25 der ersteren abgeleiteten Elementensystem ein neues Elementensystem zu entwickeln.

Ich setze in Nachstehendem die Grundlagen meiner Rechnung an:

Pola 1877	Mittlere Zeit Pola	Planet-Vergleichsstern $\alpha-\alpha'$	$\delta-\delta'$	app. α	lfp.	app. δ	lfp.	Red. des * $\Delta\alpha$	$\Delta\delta$	Vgl. *
Nov. 6.	$10^h\ 4^m50$	$+1^m59\cdot88$	$-0'\ 0''5$	$2^h42^m24\cdot11$	9_n232	$+15°21'24\cdot3$	0·650	$+4^s56$	$+26''6$	47
„ 7.	9 9 29	−4 3·33	−1 30·9	2 41 25·98	9_n405	+15 17 47·0	0·667	+4 58	+26 4	49
„ 8.	12 17 37	−3 31·95	+0 17·3	2 40 18·19	9_n026	+15 13 28·8	0·642	+4 58	+26 5	48
„ 15.	14 39 6	−0 56·01	−0 36·9	2 33 28·00	9_n559	+14 47 23·1	0·710	+4 60	+27 0	44
„ 25.	7 49 18	−0 55·35 −3 6·87	−13 46·9 +14 57·2	2 25 19·06	9_n385	+14 16 0·1	0·675	+4 60 +4 57	+27 4 +27 3	— 43
Dec. 1.	7 48 5	+2 27·22	+1 6·2	2 21 17·01	9_n301	+14 0 49·2	0·670	+4 57	+27 7	39
„ 7.	9 4 6	−3 21·60 −4 14·96	+3 11·7 −1 50·4	2 18 9·05	8_n132	+13 49 48·5	0·657	+4 57 +4 58	+27 4 +27 4	40 41

Grösse Nov. 6. 11·5
Dec. 7. 12·5

Wien 1877	Mittl. Zeit Wien	app. α	lfp.	app. δ	lfp.
Nov. 7.	$11^h\ 7^m41$	$2^h41^m21\cdot57$	7_n695	$+15°17'29\cdot3$	9·735
„ 8.	8 29 37	2 40 28·62	8_n496	+15 14 8·6	9·773

Grösse Nov. 7 11·0

Die im Berliner Circular 81 mitgetheilten Elemente sind:

Epoche: 1877 Nov. 25·5, mittl. Berl. Zeit.

Mittl. Äquin. 1877·0

$M = 117°57'22"8$
$w = 227\ 43\ \ 0·5$
$\Omega = 50\ 17\ \ 2·2$
$i = 2\ \ 4\ 42·2$
$\varphi = 7\ 16\ 30·0$
$\mu = 920·570$
$\lg a = 0·390633$

Dieses Elementensystem ergab — zur Darstellung der Beobachtungen benützt — folgende Unterschiede zwischen dieser und der Rechnung im Sinne: Beobachtung—Rechnung:

			$\Delta\alpha$	$\Delta\delta$
Pola	Nov.	6·4	—1'63	— 5"7
„	„	7·4	—1 66	— 4·2
Wien	„	7·4	—1 41	— 4·9
„	„	8·3	—0 95	— 3·6
Pola	„	8·5	—1 23	— 5·5
„	„	15·6	—0 01	— 1·1
„	„	25 3	+0 03	— 0·7
„	Dec.	1·3	+0 31	+ 2·3
„	„	7·4	+1 34	+15·7

Wenn diese Resultate den hier zu unternehmenden Versuch einer Verbesserung der Bahnelemente rechtfertigen, so gaben sie anderseits eine sichere Leitung zur Wahl der Normalorte. Der erste derselben musste nothwendig in die Mitte der so eng geschlossenen und an zwei Daten doppelten Beobachtungsreihe von November 6, 7, 8 gelegt werden, die anderen: November 15, 25, December 7 wurden durch ihre nahezu symmetrische Aufeinanderfolge empfohlen; December 1 wurde vorläufig ausgeschlossen, soll jedoch später zur Prüfung des zu ermittelnden Elementensystems Verwendung finden.

Ich habe mich zur Ermittlung verbesserter Elemente der in v. Oppolzer's „Lehrbuch zur Bahnbestimmung der Kometen und Planeten" (Bd. I, p. 254 u. ff.) enthaltenen Methode bedient. Zunächst musste noch als vorbereitender Schritt die Transformation der Normalorte aus dem Äquatorial- in das Eklipticalsystem erfolgen; ich führe der Vollständigkeit halber beiderlei Coordinaten an:

Mittl. Äq. 1877·0	α	δ	λ	β
Nov. 7·5	40°18'46"5	+15°16'59"5	42°38'40"02	—0°22'39"94
„ 15·5	38 22 36·9	+14 47 26·4	40 42 50·00	—0 16 15·62
„ 25·5	36 16 49·3	+14 15 9·8	38 37 6·21	—0 8 20·18
Dec. 7·5	34 30 30·2	+13 49 16·7	36 51 8·54	+0 0 38·95

Mit Rücksicht auf die Publicität, welche jene Methode zugleich mit dem genannten Werke erhalten hat, kann ich von einer ausführlichen Darlegung des Ganges meiner Rechnung absehen und sofort an die Mittheilung des Resultates derselben schreiten.

Das verbesserte Elementensystem ergibt sich hieraus, wie folgt:

Epoche: 1877·0 Nov. 7·5, mittl. Berl. Zeit.

Mittl. Äquin. 1877·0

$$M = 130°49'30·1$$
$$\pi = 268\ 10\ 45·8$$
$$☊ = 50\ 38\ 30·2$$
$$i = 1\ 56\ 52·7$$
$$\varphi = 3\ 20\ 1·6$$
$$\mu = 920·0970$$
$$\lg a = 0·3907820$$

Wenn ich nun mit diesen Elementen die Beobachtungen darzustellen versuche, so gestaltet sich das Schema der noch erübrigenden Fehler in folgender Weise:

	$d\lambda$	$d\beta$
1877 Nov. 7·5	0·00	0·00
15·5	+0·15	—1·15
25·5	—0·12	—3·01
Dec. 1·5	+0·40	—3·72
7·5	—0·02	0·00

Die Fehler in Länge erscheinen so gering, dass die Beobachtungen — einschliesslich der bisher unberücksichtigt gebliebenen von Dec. 1·5 — als völlig dargestellt betrachtet werden können; die Fehler in Breite jedoch legen, obwohl nicht übermässig gross, den Wunsch nach mehr gleichmässiger Vertheilung unter die einzelnen Beobachtungen durch Variation von Knoten und Neigung nahe.

Die hiezu nöthigen Bedingungsgleichungen sind:

$$0{\cdot}00 = 0_n2093\,(\sin i d\Omega) + 9_n2876\, di$$
$$-1{\cdot}15 = 0_n2059\,(\sin i d\Omega) + 9_n1430\, di$$
$$-3{\cdot}01 = 0_n1944\,(\sin i d\Omega) + 8_n8508\, di$$
$$+3{\cdot}72 = 0_n1842\,(\sin i d\Omega) + 8_n5014\, di$$
$$0{\cdot}00 = 0_n1719\,(\sin i d\Omega) + 7\;7447\, di$$

Aus der Auflösung dieser Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate resultirt;

$$\Delta\Omega = +43{\cdot}11$$
$$\Delta i = -\;7{\cdot}54.$$

Werden diese Correctionen an die obigen Elemente angebracht, so werden diese:

Epoche: 1877 Nov. 7·5, mittl. Berl. Zeit.

Mittl. Äquin. 1877·0

$$L = 39^\circ\;\;0'15{\cdot}9$$
$$M = 130\;\;49\;\;30{\cdot}1$$
$$\pi = 268\;\;10\;\;45{\cdot}8$$
$$\Omega = 50\;\;39\;\;13{\cdot}3$$
$$i = 1\;\;56\;\;45{\cdot}1$$
$$\varphi = 3\;\;20\;\;\;\;1{\cdot}6$$
$$\mu = 920{\cdot}0970$$
$$\lg a = 0{\cdot}3907820$$

und stellen die Orte folgendermaassen dar:

	$d\lambda$	$d\beta$
1877 Nov. 7·5	0"0	+0"9
15·5	+0·3	+0·1
25·5	—0·2	—1·3
Dec. 1·5	+0·4	—1·7
7·5	0·0	+2·2

Diese Darstellung erscheint in hohem Maasse befriedigend und lässt trotz des kleinen zur Verfügung stehenden Bogens einiges Vertrauen in die erhaltenen Elemente schöpfen, die — auf das Äquinoctium 1880 übertragen — das folgende System bilden:

Epoche: 1877 Nov. 7·5, mittl. Berl. Zeit.

$$
\begin{aligned}
L &= 39^\circ\ 2'46''6 \\
M &= 130\ 49\ 30\cdot 1 \\
\pi &= 268\ 13\ 16\cdot 5 \\
\Omega &= 50\ 41\ 8\cdot 4 \\
\iota &= 1\ 56\ 44\cdot 3 \\
\varphi &= 3\ 20\ 1\cdot 6 \\
\mu &= 920\cdot 0970 \\
\lg a &= 0\cdot 3907820
\end{aligned}
$$

Auf Grundlage dieser neu gewonnenen Elemente habe ich nun versucht, die Störungen, welche (178) Belisana durch Jupiter und Saturn erleidet, zu ermitteln. Ich konnte mich bei dieser ersten Störungsrechnung auf die Entwicklung der Glieder erster Ordnung bezüglich der störenden Kräfte beschränken, wie solche Prof. v. Oppolzer durch die in seinem Lehrbuch (Bd. II, p. 275) angeführte Methode vorzeichnet.

In die hier angeschlossene Zusammenstellung habe ich die Differentialquotienten der Störungswerthe, wie sie aus der Vereinigung der störenden Kräfte beider Planeten resultiren, für die ganze Dauer der Rechnung — die Werthe $1+\nu$, ΔM, $\Delta\omega$, z für die Epoche der Ephemeride in Intervallen von 10 zu 10 Tagen aufgenommen.

Zeit	$\Sigma(Udt)$	$\frac{d(Zs)}{dt}$	$\frac{d(Zc)}{dt}$	$\frac{d(Ns)}{dt}$	$\frac{d(Nc)}{dt}$	$\frac{d(\Delta M)}{dt}$	$\frac{d(\Delta\omega)}{dt}$
1877 Sept. 1.	+ 987	+ 6·2	—11·0	+ 75·4	—133·2	+ 0·04	—1·52
Oct. 11.	1052	8·7	10·8	+ 41·8	— 51·4	— 0·03	0·91
Nov. 20.	1080	11·2	9·9	— 15·4	+ 13·6	— 0·01	—0·30
Dec. 30.	1076	13·3	8·4	88·8	55·7	0·02	+0·30
1878 Febr. 8.	1044	14·9	6·3	170·7	71·9	0·15	0·88
März 20.	981	16·1	3·9	253·5	61·6	0·51	1·42
April 29.	892	16·7	— 1·3	329·6	+ 26·1	1·17	1·93
Juni 8.	780	16·6	+ 1·3	392·1	— 31·4	2·21	2·38
Juli 18.	644	16·0	3·9	435·5	106·3	3·69	2·78
Aug. 27.	491	14·8	6·3	455·5	192·3	5·62	3·11
Oct. 6.	322	13·1	8·3	449·4	282·2	8·00	3·36
Nov. 15.	+ 142	11·2	9·9	416·2	367·9	10·83	3·53
Dec. 25.	— 48	8·9	10·9	357·9	440·9	14·05	3·62
1879 Febr. 3.	240	6·5	11·5	278·5	493·2	17·58	3·59
März 15.	431	4·1	11·5	184·9	517·4	21·32	3·46
April 24.	615	+ 1·9	11·0	— 86·8	508·4	25·11	3·22
Juni 3.	785	— 0·1	10·0	+ 4·0	464·4	28·79	2·85
Juli 13.	935	1·7	8·6	74·5	387·4	32·14	2·37
Aug. 22.	1058	2·7	6·9	112·4	285·4	34·97	1·79
Oct. 1.	1145	3·3	5·2	108·1	170·9	37·00	1·10
Nov. 10.	1185	3·4	3·6	+ 57·7	— 61·2	38·00	+0·35
Dec. 20.	1178	2·9	2·1	— 34·8	+ 24·8	37·75	—0·44
1880 Jänn. 29.	1098	2·3	1·0	156·4	70·1	36·03	1·22
März 9.	951	1·5	+ 0·3	286·4	64·5	32·75	1·93
April 18.	724	— 0·6	0·0	399·3	+ 8·4	27·82	2·52
Mai 28.	410	+ 0·1	0·0	470·0	— 85·4	21·29	2·91
Juli 7.	— 1	+ 0·3	+ 0·1	480·6	191·7	13·28	3·03
Aug. 16.	+ 503	— 0·1	0·0	—424·9	—277·1	— 4·06	2·84

Zeit	$1+\nu$	ΔM	$\Delta\omega$	z
Mai 28.	+1·000289	—7' 6"8	+34"5	—0·000006
	—25	—5·1	—0·7	
Juni 7.	+1·000264	11·9	33·8	—0·000005
	—27	—4·6	—0·8	
17.	+1·000237	16·5	33·0	—0·000004
	—28	—4·1	—0·7	
27.	+1·000209	20·6	32·3	—0·000004
	—29	—3·6	—0·8	
Juli 7.	+1·000180	24·2	31·5	—0·000003
	—30	—3·0	—0·7	
17.	+1·000150	—27·2	+30·8	—0·000002

Den Schluss meiner Arbeit bilden fünf hypothetische Ephemeriden, die ich — um die Auffindung des verlornen Planeten (178) zu erleichtern — einmal durch Vereinigung der für die betreffenden Tage geltenden, dem Berliner astron. Jahrbuche

entnommenen Sonnencoordinaten mit jenen des Planeten, fe
durch Verschiebung der ersteren um je 4, beziehungsweise 8 T
nach vor- und rückwärts, und mit Rücksicht auf die Störun
ermittelt habe.

Um die daselbst angesetzten scheinbaren Grössen des I
neten angeben zu können, habe ich die beiden Polaner Gröss
schätzungen und die diesbezügliche Angabe des Wiener Be
achters — die oben bei den Beobachtungen angesetzt sind — a
die mittlere Oppositionsgrösse reducirt.

Ich finde:

		M
aus	Nov. 6	11·1
„	„ 7	10·6
„	Dec. 7	11·9
also im Mittel		11·2

Noch obliegt mir, an dieser Stelle von dem lebendigen Ir
teresse und der wirkungsvollen Förderung, mit welcher Regie
rungsrath v. Oppolzer dieser Arbeit begegnet ist, dankende
Zeugniss abzulegen.

NACHTRAG.

Wien, 5. Juli 1880.

Der Vorstand der k. k. Marine-Sternwarte in Pola, Herr J. Palisa, hat auf Grundlage der hier verzeichneten Ephemeride den Planeten (178) in nachstehenden Positionen, welche innerhalb der Grenzen dieser Ephemeride liegen, beobachtet:

Pola 1880	Mittl. Zeit Pola	app. α	app. δ
Juni 30.	12h 24m	19h 59m 43s	— 23°18'7
Juli 1.	11 39	19 58 54	— 23 31 3
„ 2.	12 13	19 58 0	— 23 34 7.

$f = M_0 + 4\mu$		$M = M_0 + 8\mu$		
δ	lg Δ	α	δ	lg Δ
—22°20'4	0·1914	20h 16m 39s	—22° 0'8	0·1956
21·6	1887	16 47	1·7	1930
22·8	1861	16 54	2·8	1904
24·2	1835	16 59	4·0	1878
25·6	1809	17 1	5·3	1852
27·2	1783	17 1	6·7	1827
28·8	1758	17 0	8·1	1802
30·5	1733	16 57	9·7	1777
32·3	1709	16 52	11·4	1752
34·2	1685	16 45	13·2	1728
36·2	1661	16 36	15·1	1704
38·3	1638	16 25	17·1	1680
40·5	1615	16 13	19·1	1657
42·8	1593	15 58	21·3	1634
45·1	1571	15 42	23·5	1611
47·5	1549	15 24	25·9	1589
50·0	1528	15 4	28·3	1567
52·6	1507	14 42	30·8	1546
55·2	1487	14 18	33·4	1525
—22 58·0	1467	13 52	36·1	1504
—23 0·8	1448	13 24	38·8	1484
3·7	1429	12 54	41·6	1464
6·6	1411	12 23	44·5	1445
9·5	1394	11 50	47·4	1427
12·5	1377	11 16	50·4	1409
15·5	1361	10 40	53·5	1392
18·6	1345	10 2	56·6	1375
21·8	1330	9 22	—22 59·8	1359
25·0	1316	8 41	—23 3·0	1344
28·2	1302	7 58	6·3	1329
31·5	1289	7 14	9·6	1315
34·8	1277	6 29	13·0	1301
38·0	1265	5 42	16·4	1288
41·2	1254	4 54	19·8	1276
44·5	1244	4 4	23·2	1264
47·8	1234	3 13	26·6	1254
51·0	1225	2 21	30·0	1244
54·3	1217	1 28	33·4	1235
—23 57·7	1210	20 0 34	36·8	1227
—24 1·0	1204	19 59 39	40·2	1219
4·2	1198	58 44	43·6	1212
7·4	1193	57 47	46·9	1206
10·6	1189	56 50	50·2	1201
13·7	1186	55 52	53·5	1197
16·7	1184	54 54	56·7	1193
19·7	1183	53 55	—23 59·9	1190
22·6	1182	52 56	—24 3·0	1188
25·5	1182	51 56	6·1	1187
—24 28'3	0·1184	19h 50m 55s	—24° 9'1	0·1187

Über die von Möbius gegebenen Kriterien für die Art eines durch fünf Punkte oder fünf Tangenten bestimmten Kegelschnittes.

Von H. Durège.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juni 1880.)

Im 89. Bande des Crelle'schen Journals, pag. 70, hat Herr Hunyady die genannten Kriterien nach den Methoden der analytischen Geometrie mittelst einer äusserst geschickten Behandlung der Determinanten hergeleitet. Es lassen sich aber gegen einige der gegebenen Ausführungen sehr gewichtige Bedenken erheben, die ich im Folgenden namhaft zu machen mir erlaube.

Es werden die folgenden Bezeichnungen angewendet.

Bedeuten x_i, y_i die rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes i, so sei

$$\begin{vmatrix} x_i & y_i & 1 \\ x_k & y_k & 1 \\ x & y & 1 \end{vmatrix} = (iko), \qquad \begin{vmatrix} x_i & y_i & 1 \\ x_k & y_k & 1 \\ x_l & y_l & 1 \end{vmatrix} = (ikl).$$

Ist nun

$$(120)(340) - \lambda(140)(230) = 0$$

die Gleichung des Kegelschnittbüschels, der die Basispunkte 1 2 3 4 besitzt, so seien λ_1 und λ_2 die Werthe von λ, welche den beiden in dem Kegelschnittbüschel enthaltenen Parabeln angehören, während der Werth:

$$\lambda = \frac{(125)(345)}{(145)(235)} \tag{1}$$

dem durch die fünf Punkte 1 2 3 4 5 hindurchgehenden Kegelschnitte entspricht. Setzt man in die linken Theile der beiden Parabelgleichungen die Coordinaten des Punktes 5 ein, und

bezeichnet die dadurch entstehenden Werthe mit S_1 und S_2, so hat man:

$$\begin{aligned} S_1 &= (125)(345)-\lambda_1(145)(235) \\ S_2 &= (125)(345)-\lambda_2(145)(235) \end{aligned} \tag{2}$$

welche Ausdrücke sich mit Hülfe von (1) auch auf die Form bringen lassen:

$$\begin{aligned} S_1 &= (145)(235)(\lambda-\lambda_1) \\ S_2 &= (145)(235)(\lambda-\lambda_2). \end{aligned} \tag{3}$$

Wenn der Punkt 5 eine Lagenänderung erleidet, bei welcher er die erste Parabel überschreitet, so ändert S_1 das Vorzeichen, und das Entsprechende gilt von S_2. Nun wird behauptet, dass, je nachdem $\lambda-\lambda_1$ positiv oder negativ ist, der Punkt 5 ausserhalb oder innerhalb der ersten Parabel liege, und das Entsprechende wird von $\lambda-\lambda_2$ ausgesagt.

Dass dies aber nicht richtig sein kann, geht aus den Formeln 3) selbst hervor. Denn man kann dem Punkte 5 immer eine solche Lagenänderung ertheilen, dass er die erste Parabel nicht überschreitet (sodass also S_1 das Zeichen nicht wechselt) und dass er zugleich eine der beiden Geraden 14 und 23 überschreitet, die andere nicht. Alsdann ändert von den beiden Determinanten (145) und (235) nur die eine das Vorzeichen, die andere nicht; damit also S_1 keinen Zeichenwechsel erleide, muss $\lambda-\lambda_1$ das Zeichen wechseln, obgleich der Punkt 5 die Parabel nicht überschreitet. Es ist aber in der That die Beurtheilung der Vorzeichen von $\lambda-\lambda_1$ und $\lambda-\lambda_2$ nicht von Belang; entscheidend für die Herleitung des Möbius'schen Kriteriums ist vielmehr nur der Nachweis, dass S_1 und S_2 stets das nämliche Vorzeichen haben, wenn der Punkt 5 entweder ausserhalb oder innerhalb beider Parabeln zugleich liegt. Um dies zu zeigen, nehme man den Punkt 5 zuvörderst auf der Geraden 23 liegend an; dann ist $(235) = 0$, und aus (2) folgt, dass für eine solche Lage

$$S_1 = S_2 = (125)(345)$$

wird. Weil aber die Gerade 23 ausser den Punkten 2 und 3 keinen weiteren Punkt mit einer der beiden Parabeln gemein hat, so liegt ein auf der Geraden 23 befindlicher Punkt immer entweder

ausserhalb oder innerhalb beider Parabeln zugleich. Und da für diesen Fall S_1 und S_2 gewiss gleiches Vorzeichen haben, da sie einander gleich sind, so gilt dasselbe auch, wenn der Punkt 5 aus der Geraden 23 heraustritt, ohne eine der beiden Parabeln zu überschreiten.

Gewichtiger und mannigfaltiger sind die Bedenken in dem Falle, dass der Kegelschnitt durch fünf Tangenten gegeben ist. Da sie hier gleich im Anfange auftreten und auch eine Modification der Formeln nothwendig machen, so kann ich es nicht wohl vermeiden, einen Theil der Ausführungen des Herrn Verfassers zu reproduciren.

Ist in den orthogonalen Liniencoordinaten u und v

$$\alpha u^2+2\beta uv+\gamma v^2+2\delta u+2\varepsilon v+\varphi=0 \tag{4}$$

die Gleichung eines Kegelschnittes, so handelt es sich zuerst um die Bedingungen, unter denen diese Gleichung eine Ellipse, Hyperbel oder Parabel darstellt. Um diese zu finden, setze man die Gleichung in Punktcoordinaten um. Bezeichnet man dazu mit Δ die Determinante

$$\Delta=\begin{vmatrix}\alpha & \beta & \delta\\ \beta & \gamma & \varepsilon\\ \delta & \varepsilon & \varphi\end{vmatrix}$$

und mit $A, B, \ldots.$ die den Elementen $\alpha, \beta, \ldots.$ adjungirten Unterdeterminanten, so ist

$$Ax^2+2Bxy+Cy^2+2Dx+2Ey+F=0$$

die entsprechende Gleichung in Punktcoordinaten. Der Kegelschnitt ist also Ellipse, Hyperbel oder Parabel, je nachdem $AC-B^2$ positiv, negativ oder Null ist. Dieser Ausdruck aber ist in der Determinante des adjungirten Systems

$$\begin{vmatrix}A & B & D\\ B & C & E\\ D & E & F\end{vmatrix}$$

die zu F adjungirte Unterdeterminante, und daher nach einem bekannten Determinantensatze

$$AC-B^2=\varphi\Delta.$$

Demnach stellt die Gleichung (4) eine Ellipse oder Hyperbel dar, je nachdem $\varphi\Delta$ positiv oder negativ ist. Da Δ nicht verschwinden kann, wofern der Kegelschnitt nicht zerfällt, was hier ausgeschlossen wird, so genügt es für die Parabel, dass $\varphi = 0$ sei. Im Texte werden diese Kennzeichen gerade in entgegengesetzter Weise gegeben. Prüft man aber das Verhalten an der Ellipse

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 1 = 0,$$

welche in Liniencoordinaten die Gleichung

$$a^2u^2 + b^2v^2 - 1 = 0$$

annimmt, so ist $\varphi = -1$, $\Delta = -a^2b^2$, also in Uebereinstimmung mit obiger Regel $\varphi\Delta = a^2b^2$ positiv, während bei der Hyperbel $\varphi\Delta = -a^2b^2$ negativ ausfällt.

Man führe nun folgende Bezeichnungen ein. Es seien u_i, v_i die Coordinaten einer Geraden i,

$$\begin{vmatrix} u_i & v_i & 1 \\ u_k & v_k & 1 \\ u & v & 1 \end{vmatrix} = [iko] \qquad \begin{vmatrix} u_i & v_i & 1 \\ u_k & v_k & 1 \\ u_l & v_l & 1 \end{vmatrix} = [ikl]$$

ferner

$$\begin{vmatrix} v_i & 1 \\ v_k & 1 \end{vmatrix} = q_{ik} \qquad \begin{vmatrix} 1 & u_i \\ 1 & u_k \end{vmatrix} = r_{ik} \qquad \begin{vmatrix} u_i & v_i \\ u_k & v_k \end{vmatrix} = s_{ik},$$

also auch

$$[ikl] = q_{ik}u_l + r_{ik}v_l + s_{ik}. \tag{5}$$

Die Gleichung der Kegelschnittschaar, deren Kegelschnitte die vier Geraden 1 2 3 4 berühren, lautet

$$[120][340] - \lambda[140][230] = 0. \tag{6}$$

Nach dem Obigen und mit Beachtung von (5) entspricht dann der Parabel, welche durch die vier Tangenten 1234 bestimmt ist, der Werth

$$\lambda = \frac{s_{12}s_{34}}{s_{14}s_{23}},$$

und die Gleichung der Parabel kann in der Form

$$s_{14}s_{23}[120][340] - s_{12}s_{34}[140][230] = 0$$

geschrieben werden. Bezeichnet man den Werth, den der linke Theil dieser Gleichung erhält, wenn man darin die Coordinaten der Geraden 5 substituirt, mit U, so hat man

$$U = s_{14}s_{23}[125][345] - s_{12}s_{34}[145][235], \tag{7}$$

und dieser Ausdruck wechselt das Vorzeichen, wenn die Gerade 5 aus einer Lage, in der sie die Parabel schneidet, in eine andere übergeht, in der sie die Parabel nicht schneidet, oder umgekehrt.

Für den Kegelschnitt, der ausser den Geraden 1 2 3 4 auch noch die Gerade 5 berührt, erhält man aus (6)

$$\lambda = \frac{[125][345]}{[145][235]},$$

und mit diesem Werthe ergibt sich für das constante Glied φ der Gleichung dieses Kegelschnittes

$$\varphi = \frac{s_{12}s_{34}[145][235] - s_{14}s_{23}[125][345]}{[145][235]}$$

oder wegen (7)

$$\varphi = -\frac{U}{[145][235]}. \tag{8}$$

Die Berechnung der Determinante Δ für diesen Kegelschnitt wurde vom Verfasser in sehr geschickter Weise vollzogen. Es ergibt sich, wenn man

$$[123][124][134][234] = P$$

setzt, welche Grösse von der Lage der Geraden 5 unabhängig ist,

$$\Delta = \tfrac{1}{4}P\frac{[125][345][135][245]}{[145]^2[235]^2}.$$

Dabei ist aber zu bemerken, dass man bei diesem Werthe von Δ für φ den Ausdruck (8) anzuwenden hat. Wurde dagegen vor der Berechnung von φ und Δ die Gleichung (6) oder (4) mit $[145][235]$ multiplicirt, so erhalten alle Coëfficienten $\alpha, \beta, \ldots \varphi$ diese Grösse zum Factor. In dem Ausdrucke (8) für φ fällt dann der Nenner fort, und der Determinante Δ ist der Factor $[145]^3[235]^3$ hinzuzufügen. Man erhält daher bei dieser Annahme, wenn man

$$[125][135][145][235][245][345] = V$$

setzt

$$\varphi = -U, \quad \Delta = {}^1/_4 PV.$$

Mit den nun folgenden Ausführungen des Verfassers kann ich mich aber nicht einverstanden erklären, so zwar, dass meiner Meinung nach der Beweis für die Richtigkeit des Möbius'schen Kriteriums nicht als erbracht angesehen werden kann.

Um diesen Beweis zu führen, hat man die Zeichenwechsel von

$$\varphi\Delta = -{}^1/_4 PUV$$

zu untersuchen, da nach dem Früheren bei jedem Zeichenwechsel von $\varphi\Delta$ der Kegelschnitt aus einer Ellipse in eine Hyperbel übergeht, oder umgekehrt. Es handelt sich dabei vorzugsweise um das Vorzeichen einer aus den Liniencoordinaten dreier Geraden gebildeten Determinante von der Form [123]. Der Verfasser sagt, sie sei positiv oder negativ, je nachdem 1 2 3 1 ein positiver oder negativer Umlauf ist. Allein so einfach ist die Sache nicht. Um darüber ins Klare zu kommen, kann man die folgende von Joachimsthal herrührende Betrachtung benutzen.

Seien x_1y_1, x_2y_2, x_3y_3 die Coordinaten der Ecken eines Dreieckes, u_1v_1, u_2v_2, u_3v_3 die Coordinaten der ihnen respective gegenüberliegenden Seiten, so sind die Gleichungen dieser Seiten

$$u_1x+v_1y+1=0,\ u_2x+v_2y+1=0,\ u_3x+v_3y+1=0.$$

Bezeichnet man die Werthe, welche die linken Theile dieser Gleichungen annehmen, wenn man darin die Coordinaten der gegenüberliegenden Ecken einsetzt, mit p_1, p_2, p_3, so kann man folgende neun Gleichungen aufstellen:

$$\begin{array}{lll} u_1x_1+v_1y_1+1=p_1 & u_1x_2+v_1y_2+1=0 & u_1x_3+v_1y_3+1=0 \\ u_2x_1+v_2y_1+1=0 & u_2x_2+v_2y_2+1=p_2 & u_2x_3+v_2y_3+1=0 \\ u_3x_1+v_3y_1+1=0 & u_3x_2+v_3y_2+1=0 & u_3x_3+v_3y_3+1=p_3. \end{array}$$

Bildet man nun aus den linken Theilen dieser Gleichungen die Determinante, und ebenso aus den rechten Theilen, so erhält man:

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & 1 \\ u_2 & v_2 & 1 \\ u_3 & v_3 & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix} = p_1 p_2 p_3$$ [1]

oder mit unserer Bezeichnung

$$[123](123) = p_1 p_2 p_3.$$

Nun ist der Umlaufsinn der Seiten eines Dreieckes derselbe wie der der gegenüberliegenden Ecken, und (123) ist bei positivem Umlauf bekanntlich positiv, also folgt, dass [123] bei positivem Umlauf positiv oder negativ ist, je nachdem das Product $p_1 p_2 p_3$ positiv oder negativ ausfällt, während bei negativem Umlauf das Entgegengesetzte gilt. Ist aber im Allgemeinen $p = ux + vy + 1$, so ändert p das Vorzeichen dann und nur dann, wenn der Punkt (xy) die Gerade $ux + vy + 1 = 0$ überschreitet. Für den Anfangspunkt der Coordinaten O ($x = 0$, $y = 0$) wird $p = +1$, also positiv, mithin hat p einen positiven oder negativen Werth, je nachdem der Punkt (xy) mit dem Anfangspunkte O auf der nämlichen Seite der Geraden liegt oder nicht. Machen wir hievon die Anwendung auf das aus den drei Geraden 123 gebildete Dreieck, so ist zunächst klar, dass p_1, p_2, p_3 alle drei positiv sind, wenn O im Innern des Dreieckes liegt; die drei Geraden theilen aber die Ebene ausserdem noch in sechs unendliche Räume, von denen drei zweiseitig und drei dreiseitig sind. Beim Uebergang aus dem Innern in einen zweiseitigen Raum muss O zwei Gerade überschreiten, also werden zwei p negativ, und das Product bleibt positiv; geht dagegen O aus dem Innern in einen dreiseitigen Raum über, so braucht nur eine Gerade überschritten zu werden, nur ein p ändert das Vorzeichen, das Product wird negativ. Wir wollen nun der Kürze wegen diejenige Lage von O, bei welcher dieser Punkt entweder im Innern des Dreieckes oder in einem der zweiseitigen Räume sich befindet, die erste Lage von O, und wenn O in einem der dreiseitigen unendlichen Räume liegt, dies die zweite Lage von O nennen; dann können wir sagen: Das Product $p_1 p_2 p_3$ ist positiv oder negativ, je nachdem O die

---

[1] Joachimsthal. Sur quelques applications des déterminants à la géométrie. Crelle's Journ. Bd. 40, pag. 24.

erste oder die zweite Lage hat, und für die Determinante [123] erhalten wir den Satz:

Die aus den Liniencoordinaten der drei Geraden 1 2 3 gebildete Determinante [123] ist bei positivem Umlaufe in der Reihenfolge 1 2 3 positiv oder negativ (bei negativem Umlaufe negativ oder positiv), je nachdem der Anfangspunkt der Coordinaten O in Bezug auf das Dreiseit 1 2 3 die erste oder die zweite Lage hat.

Wollen wir nun untersuchen, wie das Vorzeichen von [123] sich verhält, wenn zwei Geraden, etwa 1 und 2 (also auch die Ecke 12) festgehalten werden, die dritte Gerade 3 aber ihre Lage ändert, so kommen dabei drei Momente in Betracht: Ob der Umlaufsinn sich ändert, ob die Ecke 12, und ob der Punkt O von der Geraden 3 überschritten wird. Dabei bemerke man aber, dass, wenn die Gerade 3 aus einer Lage in eine zweite übergeführt ist, diese zweite Lage stets auch durch eine Bewegung der Geraden im entgegengesetzten Sinne erreicht werden kann. Da nun jedesmal, wenn 3 eine bestimmte Lage angenommen hat, auch [123] einen bestimmten Werth erhält, so ist es für das Vorzeichen von [123] einerlei, auf welchem Wege die Gerade in die neue Lage gelangt. Demnach ist es, wenn die Gerade 3 nur einen der beiden Punkte 12 oder O überschreitet, für unsere Untersuchung gleichgültig, welcher dieser beiden Punkte überschritten wurde; ebenso ist es einerlei, ob die Gerade beide Punkte zugleich überschreitet, oder keinen von beiden.

Wenn nun die Gerade 3 nur den einen der beiden Punkte 12 oder O überschreitet, den anderen nicht, und zwar so, dass der Umlaufsinn sich nicht ändert, so erhält O in Bezug auf das neue Dreiseit die entgegengesetzte Lage (indem wir nämlich die erste und zweite Lage von O als entgegengesetzte Lagen bezeichnen), wie bezüglich des alten Dreiseits, also hat [123] das Vorzeichen gewechselt. Ändert sich aber durch die genannte Lagenänderung von 3 auch der Umlaufsinn, so geht O nicht in die entgegengesetzte Lage über; mithin wechselt [123] nach dem obigen Satze das Vorzeichen ebenfalls.

Überschreitet dagegen die Gerade 3 bei ihrer Lagenänderung entweder beide Punkte 12 und O oder keinen von beiden, so geht

O in die entgegengesetzte Lage über oder nicht, je nachdem der Umlaufsinn sich ändert oder nicht ändert; jetzt behält also [123] ihr Vorzeichen bei.

Wir erhalten hienach folgendes Resultat: Wenn bei einem Dreiseit 123 eine Gerade 3 ihre Lage ändert und dabei entweder die gegenüberliegende Ecke 12 oder den Anfangspunkt O überschreitet, so wechselt die Determinante [123] das Vorzeichen; überschreitet aber die Gerade 3 entweder beide Punkte 12 und O, oder keinen von beiden, so behält [123] das Vorzeichen bei; und dabei ist es ganz gleichgültig, ob der Umlaufsinn sich ändert oder nicht.

Der Grund, weshalb die Determinante [123] ein so ganz anderes Verhalten zeigt, als die aus den Punktcoordinaten gebildete Determinante (123), ist wohl darin zu suchen, dass (123) niemals unendlich gross wird, wofern die Ecken des Dreiecks im Endlichen bleiben. Ein Zeichenwechsel kann daher nur bei einem Hindurchgehen durch Null eintreten, also nur dadurch, dass eine Ecke die gegenüberliegende Seite überschreitet, und dann ändert sich auch jedesmal der Umlaufsinn. Die Determinante [123] aber wird jedesmal unendlich gross, wenn eine Seite durch den Anfangspunkt O geht, denn dann werden die Coordinaten u und v dieser Geraden beide unendlich gross. Sie erleidet also einen Zeichenwechsel nicht bloss durch Null hindurch, so oft eine Seite die gegenüberliegende Ecke, sondern auch durch das Unendliche hindurch, so oft eine Seite den Anfangspunkt überschreitet. Man hätte hieraus allein schon den obigen Satz folgern können, wenn nicht der Zweifel bliebe, ob nicht auch eine Änderung des Umlaufsinnes einen Zeichenwechsel bedingen könne, was man nach der Analogie mit (123) anzunehmen leicht verleitet werden könnte. In der That aber erscheint jetzt die mit dem Zeichenwechsel von (123) stets verbundene Änderung des Umlaufsinnes als etwas ganz Nebensächliches, das nur deswegen besonders betont zu werden pflegt, weil es ein sehr bequemes Erkennungsmittel liefert.

Gehen wir nun zu dem früheren Ausdrucke für $\varphi\Delta$

$$\varphi\Delta = -\tfrac{1}{4}PUV$$

zurück, worin

$$P = [123][124][134][234]$$

$$U = s_{14}s_{23}[125][345] - s_{12}s_{34}[145][235]$$

$$V = [125][135][145][235][245][345]$$

gesetzt war, und betrachten die in V enthaltenen Determinanten näher, so bilden die sechs Punkte

12 13 14 23 24 34

die sechs Ecken des vollständigen Vierseits 1 2 3 4, und in allen Dreiecken, die den obigen Determinanten entsprechen, bildet die Gerade 5 eine Seite, und einer jener sechs Punkte die gegenüberliegende Ecke; auch kommen alle sechs Punkte vor, und keiner mehr als einmal. Halten wir nun die Geraden 1 2 3 4 fest (sodass P ganz ungeändert bleibt), und lassen die Gerade 5 ihre Lage derart ändern, dass die durch 1 2 3 4 bestimmte Parabel nicht überschritten wird (so dass U sein Vorzeichen nicht wechselt), und dass ferner die Gerade 5 eine und nur eine jener sechs Ecken, etwa die Ecke 12, überschreitet, so tritt Folgendes ein: Wird bei dieser Bewegung der irgendwo liegende Anfangspunkt O nicht überschritten, so ändert [125] das Vorzeichen, die übrigen fünf Determinanten aber behalten es bei, mithin wechselt V und also auch $\varphi\Delta$ das Vorzeichen. Wird aber der Punkt O von 5 überschritten, so ändert [125] das Vorzeichen nicht, dagegen ändern die übrigen fünf Determinanten es sämmtlich, also ändert sich das Zeichen von $\varphi\Delta$ ebenfalls. Dasselbe tritt ein, wenn irgend eine andere Ecke und nur diese von der Geraden 5 überschritten wird. Da nun ausserdem U das Zeichen wechselt, wenn die Gerade 5 die Parabel überschreitet, so ergiebt sich: Hält man die Geraden 1 2 3 4 fest und bewegt die Gerade 5, so erleidet $\varphi\Delta$ dann jedesmal und nur dann einen Zeichenwechsel, wenn die Gerade 5 entweder eine der sechs Ecken des vollständigen Vierseits 1 2 3 4 oder die diesem Vierseit eingeschriebene Parabel überschreitet; und bei jedem dieser Zeichenwechsel geht der durch die fünf Tangenten 1 2 3 4 5 bestimmte Kegelschnitt aus einer Ellipse in eine Hyperbel über, oder umgekehrt.

Damit sind wir zu demselben Ergebnisse gelangt, wie es Möbius mittelst des barycentrischen Calculs zuerst aufstellte.[1] Im Weiteren kann man nun ganz Möbius folgen, und ich will, um dem Leser die Mühe des Nachschlagens zu ersparen, die Schlussfolgerungen desselben recapituliren. Es kommt jetzt nur noch darauf an, für eine bestimmte Lage der fünf Geraden zu ermitteln, welcher Art der durch sie bestimmte Kegelschnitt ist. Eine solche Lage ist folgende: An vier beliebig gelegene Gerade 1 2 3 4 construire man die sie berührende Parabel und nehme eine fünfte Gerade 5 so an, dass sie diese Parabel nicht schneidet, und dass alle sechs Ecken des vollständigen Vierseits 1 2 3 4 auf der nämlichen Seite von 5 sich befinden. Dann kann man leicht erkennen, dass diese fünf Geraden nicht Tangenten einer Ellipse sein können. Denn wenn fünf Gerade Tangenten einer Ellipse sind, so sondern sie stets einen entweder rings geschlossenen oder ins Unendliche sich erstreckenden Raum ab, in welchem jeder Punkt die Eigenschaft hat, dass man von ihm zu allen fünf Tangenten gelangen kann, ohne eine derselben überschreiten zu müssen. Ein solcher Raum aber entsteht bei jenen fünf Geraden nicht, denn von allen Punkten, wie z. B. innerhalb der Parabel, von denen man zu den vier Parabeltangenten gelangen kann, kann man zu der Geraden 5 bei der angenommenen Lage derselben niemals gelangen. Demnach muss der durch diese fünf Geraden bestimmte Kegelschnitt, da er nicht Ellipse, und wie ohne Weiteres klar ist, auch nicht Parabel sein kann, nothwendig eine Hyperbel sein. Hat nun die Gerade 5 eine beliebige Lage, so führe man sie in die eben erwähnte specielle Lage über, und beachte die bei dieser Bewegung eintretenden Zeichenwechsel von $\varphi\Delta$, von denen oben die Rede war. Je nachdem die Anzahl dieser Zeichenwechsel gerade oder ungerade ist, muss der durch 1 2 3 4 5 bestimmte Kegelschnitt Hyperbel oder Ellipse sein. Sondert man noch der besseren Übersicht wegen den durch das Überschreiten der Parabel entstehenden Zeichenwechsel ab, so erhält man die Möbius'sche Regel, wie folgt:

Man lege an beliebige vier unter den gegebenen Geraden (sie seien mit 1 2 3 4 bezeichnet) die sie berührende Parabel.

---

[1] Möbius. Der barycentrische Calcul, pag. 397.

Wenn dann erstens die fünfte Gerade 5 die Parabel nicht schneidet, so ist der Kegelschnitt

eine Hyperbel, wenn eine gerade Anzahl
„ Ellipse, „ „ ungerade Anzahl

der sechs Ecken des vollständigen Vierseits 1 2 3 4 auf der nämlichen Seite von 5 sich befindet.

Wenn aber zweitens die Gerade 5 die Parabel schneidet, so ist der Kegelschnitt

eine Hyperbel, wenn eine ungerade Anzahl
„ Ellipse, „ „ gerade „

jener sechs Ecken auf der nämlichen Seite von 5 liegt.

Wenn drittens die Gerade 5 die Parabel berührt, so ist natürlich diese selbst der zu bestimmende Kegelschnitt.

Über die Hoppe'sche Knotencurve.

Von H. Durège.

(Mit 3 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juni 1880.)

Herr Hoppe hat im 64. Bande des Archivs für Mathematik und Physik, pag. 224, ein sehr hübsches Beispiel einer Curve aufgestellt, die geschlossen ist und einen unauflösbaren Knoten besitzt, und bei welcher, indem man die Curve in ein vierdimensionales Gebiet hinaustreten lässt, durch allmälige Gestaltsveränderung der Knoten aufgelöst und die Curve in einen Kreis übergeführt wird. Die Gleichungen der mit dem Knoten behafteten Curve sind folgende:

$$\begin{aligned} x &= \cos u(3\cos u + 2) \\ y &= 5\sin u \cos u \\ z &= \sin u(25\cos^2 u - 1) \end{aligned} \tag{1}$$

Der Punkt xyz durchläuft die Curve, wenn u von 0 bis 2π wächst. Zum Behufe der Gestaltsveränderung wird ein veränderlicher Parameter t eingeführt und zum Zwecke der Ausweichung nach der vierten Dimension eine vierte Coordinate w hinzugefügt. Die Gleichungen der im vierdimensionalen Gebiete ihre Gestalt mit dem Parameter t verändernden Curve lauten:

$$\begin{aligned} x &= \tfrac{1}{2}\cos u[3\cos u(1+\cos t) + 3 + \cos t]f(t) \\ y &= \tfrac{1}{2}\sin u[5\cos u(1+\cos t) + 1 - \cos t]f(t) \\ z &= \tfrac{1}{2}\sin u(25\cos^2 u - 1)(1+\cos t)f(t) \\ w &= u\sin t f(t). \end{aligned} \tag{2}$$

Die Function $f(t)$ kann so bestimmt werden, dass die Curve, während sie ihre Gestalt verändert, eine constante Länge behält, und es sei $f(o) = 1$. Wie man sieht, entspricht dem Werthe $t = 0$

die ursprüngliche Knotencurve (1), während für $t = \pi$ die vierte Coordinate w ebenfalls verschwindet, und die Curve in einen Kreis übergeht, dessen Gleichungen sind:

$$x = f(\pi)\cos u,\quad y = f(\pi)\sin u,\quad z = 0. \tag{3}$$

Die Auflösung des Knotens und die Überführung in einen Kreis geschieht also dadurch, dass t von 0 bis π wächst.

So hübsch dieses Beispiel nun im Übrigen auch gewählt ist, so findet dabei doch ein Übelstand statt, der das Treffende desselben beeinträchtigt. Nämlich, wenn man die Curve im vierdimensionalen Gebiet ihre Gestalt den Gleichungen (2) gemäss ändern lässt, so öffnet sie sich und bleibt nicht geschlossen, denn, während die Werthe von x, y, z für $u = 2\pi$ die gleichen sind, wie für $u = 0$, ist dies bei w nicht der Fall: für $u = 0$ wird $w = 0$, für $u = 2\pi$ aber ist $w = 2\pi \sin t f(t)$; der Anfangspunkt der Curve fällt also im vierdimensionalen Gebiet mit dem Endpunkte nicht zusammen. Nur für $t = 0$ und $t = \pi$ ist dies der Fall. Übrigens geht das Öffnen ohne alle Unterbrechung der Stetigkeit vor sich, denn nimmt man t unendlich klein, setzt also $\cos t = 1$, $\sin t = t$, so nehmen x, y, z die Werthe (1) an und es wird:

$$w = u t f(t),$$

so dass der Abstand der beiden Endpunkte von einander gleich $2\pi t f(t)$, also ebenfalls unendlich klein ist. Die Curve öffnet sich mithin in dem Momente, wo sie ihre Gestalt zu verändern beginnt, und schliesst sich erst wieder, wenn sie in den Kreis übergeht. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass es wünschenswerth sein muss, dies zu vermeiden, wenn es sich darum handelt, an einem Beispiele die Möglichkeit zu illustriren, dass ein Knoten in einer geschlossenen Curve durch das Hinaustreten in ein vierdimensionales Gebiet aufgelöst werden kann.

Man kann nun diesem Mangel sehr leicht abhelfen, doch ist dazu eine Voruntersuchung nöthig, um sicher zu sein, dass nicht in anderer Weise gegen die Forderungen verstossen werde, die man an das Beispiel stellen muss, damit es treffend sei. Ehe ich aber dazu übergehe, möchte ich zuvor ein anderes Bedenken erledigen, das gegen das vorliegende Beispiel erhoben werden könnte, nämlich die Frage erörtern, ob nicht die in (2) eingeführte

Function $f(t)$ für irgend einen Werth von t unendlich gross werden könnte.

Da in dem vierdimensionalen Gebiet die Länge einer Curve durch den analogen Ausdruck definirt ist, wie im dreidimensionalen Raum, so hat man, wenn L die Länge der Curve bedeutet,

$$L = \int_0^{2\pi} \sqrt{\left(\frac{dx}{du}\right)^2 + \left(\frac{dy}{du}\right)^2 + \left(\frac{dz}{du}\right)^2 + \left(\frac{dw}{du}\right)^2}\, du, \tag{4}$$

worin die Quadratwurzel positiv zu nehmen ist. Nun enthalten nach (2) die Ausdrücke $\frac{dx}{du}$, u. s. w. den Factor $f(t)$, also wird L gleich $f(t)$ multiplicirt mit einem Integral, welches nach u zwischen den Grenzen 0 und 2π zu nehmen ist, und ausserdem den Parameter t enthält. Das Integral wird also eine Function von t, die mit T bezeichnet werden mag. Man erhält dann:

$$L = f(t)T \qquad \text{also } f(t) = \frac{L}{T}$$

Es erscheint aber das Integral T, wie aus der Form desselben nach (4) hervorgeht, als eine Summe von lauter positiven Grössen und kann daher niemals Null sein; mithin wird $f(t)$ in der That niemals unendlich gross. Für $t = 0$, in welchem Falle man es mit der Knotencurve (1) zu thun hat, wird $L = T_0$ und folglich ist $f(o) = 1$ anzunehmen. Für $t = \pi$ aber, wo die Curve de Kreis (3) bildet, ist

$$L = f(\pi)\int_0^{2\pi} \sqrt{\sin^2 u + \cos^2 u}\, du = 2\pi f(\pi)$$

also

$$f(\pi) = \frac{L}{2\pi},$$

was sich erwarten liess, da L nun die Länge der Kreisperipherie bedeutet, deren Radius nach (3) gleich $f(\pi)$ ist.

Wie Herr Hoppe mit Recht bemerkt, ist die Unauflösbarkeit des Knotens dadurch bedingt, dass, wenn man die Curve ihre Gestalt im dreidimensionalen Raume verändern lässt, bei irgend einer Gestalt derselben einmal mindestens ein Doppelpunkt entsteht. Rein geometrisch betrachtet, kann natürlich die Gestaltsänderung auch über den Doppelpunkt hinaus fortgesetzt werden;

aber wenn die Curve von einem materiellen Faden gebildet wird, so legen sich in der Nähe des Doppelpunktes zwei Theile des Fadens übereinander, und es kann die durch die mathematischen Formeln vorgeschriebene Gestaltsänderung in Wirklichkeit nicht ausgeführt werden. Demnach muss man an die zu wählenden Ausdrücke ausserdem, dass die Curve bei der Gestaltsänderung geschlossen bleibe, noch die Forderung stellen, dass im dreidimensionalen Raume für irgend einen Werth von t ein Doppelpunkt entstehe, damit in diesem Raume der Knoten unauflöslich sei, und dass zugleich im vierdimensionalen Gebiet niemals ein Doppelpunkt auftrete, damit die Auflösung des Knotens, d. h. die Umformung in den Kreis ohne Hinderniss vor sich gehen könne. Dass die durch die Gleichungen (1) dargestellte Curve wirklich einen unauflösbaren Knoten enthält, zeigt unmittelbar die von Herrn Hoppe seinem Aufsatze beigegebene Figur. (Siehe auch weiter unten Fig. 1.) Da nun die Ausdrücke für x, y, z in (2) zeigen, dass die Curve, auch wenn man ganz in dem dreidimensionalen Raume XYZ bleibt, also w ganz unberücksichtigt lässt, in den Kreis (3) übergeht, indem t von 0 bis π wächst, so muss die Curve in irgend einer ihrer Gestalten, d. h. für irgend einen Werth von t zwischen 0 und π einen Doppelpunkt haben. Will man nun in den Gleichungen (2) den Ausdruck für w so abändern, dass die Curve geschlossen bleibe, zugleich aber auch die Forderung erfüllt werde, dass im vierdimensionalen Gebiet kein Doppelpunkt entstehe, so muss man den vorhin erwähnten im dreidimensionalen Raume auftretenden Doppelpunkt kennen, man muss wissen, wann und wo, d. h. für welchen Werth von t, und für welchen Werth von u er sich einstellt; man muss auch wissen, ob nicht etwa mehr als einer auftritt.

Der Doppelpunkt und der Nachweis, dass nur einer existirt, ergiebt sich durch folgende Erwägung. Wenn man in den Gleichungen (2) vorerst die vierte Coordinate w ganz unberücksichtigt lässt, also die Curve ausschliesslich im dreidimensionalen Raum betrachtet, so kann man auf der Curve in irgend einer ihrer Gestalten einen beliebigen Punkt, d. h. drei Werthe von x, y, z, die dann noch gewissen Bedingungen werden genügen müssen, annehmen und sich fragen, welcher Werth von u diesem Punkte angehöre. Jedem einfachen Punkte gehört nur ein einziger

bestimmter Werth von u zwischen 0 und 2π an; geht aber die Curve mehr als einmal durch irgend einen Punkt, so muss es mehrere Werthe von u zwischen 0 und 2π geben, die dem nämlichen Punkte entsprechen. Um dies zu untersuchen, kann man zunächst die Gleichungen (2) etwas umgestalten, indem man ihnen folgende Form gibt:

$$\frac{2x}{3f(t)(1+\cos t)} = \cos u\left(\cos u + \frac{3+\cos t}{3(1+\cos t)}\right)$$
$$\frac{2y}{5f(t)(1+\cos t)} = \sin u\left(\cos u + \frac{1-\cos t}{5(1+\cos t)}\right)$$
$$\frac{2z}{25f(t)(1+\cos t)} = \sin u\left(\cos^2 u - \frac{1}{25}\right)$$

und dann einführen

$$\frac{2x}{3f(t)(1+\cos t)} = \xi \qquad \frac{3+\cos t}{3(1+\cos t)} = p$$
$$\frac{2y}{5f(t)(1+\cos t)} = \eta \qquad \frac{1-\cos t}{5(1+\cos t)} = m \tag{5}$$
$$\frac{2z}{25f(t)(1+\cos t)} = \zeta \qquad \frac{1}{25} = n;$$

dann gehen sie in folgende über

$$\begin{aligned} \xi &= \cos^2 u + p\cos u \\ \eta &= \sin u\cos u + m\sin u \\ \zeta &= \sin u\cos^2 u - n\sin u. \end{aligned} \tag{6}$$

Wählt man eine bestimmte Curvengestalt zur Betrachtung aus, so hat t einen bestimmten Werth, nimmt man auf dieser einen bestimmten Punkt $(x\ y\ z)$ an, so erhalten auch ξ, η, ζ bestimmte Werthe, und man kann nun leicht aus den vorigen Gleichungen die zugehörigen Werthe von $\sin u$ und $\cos u$ berechnen. Setzt man den aus der ersten folgenden Werth

$$\cos^2 u = \xi - p\cos u$$

in die dritte ein, so ergibt sich

$$\zeta = \xi\sin u - p\sin u\cos u - n\sin u,$$

und wenn hierin, wie aus der zweiten folgt

$$\sin u \cos u = \eta - m \sin u$$

substituirt wird, erhält man

$$\zeta = \xi \sin u - p\eta + pm \sin u - n \sin u,$$

woraus

$$\sin u = \frac{\zeta + p\eta}{\xi - n + pm}$$

folgt. Dieser Werth in die zweite Gleichung eingesetzt, liefert auch $\cos u$, man erhält somit

$$\sin u = \frac{\zeta + p\eta}{\xi - n + pm} \qquad \cos u = \frac{(\xi - n)\eta - m\zeta}{\zeta + p\eta} \tag{7}$$

als die Werthe von $\sin u$ und $\cos u$, welche auf einer beliebig gewählten Curve (t) einem beliebigen Punkte $(x\ y\ z)$ entsprechen. Die Bedingungsgleichungen, welchen ξ, η, ζ genügen müssen, damit der Punkt $(x\ y\ z)$ auf der Curve (t) liege, erhält man, wenn man die gefundenen Werthe für $\sin u$ und $\cos u$ in die Gleichungen (6) substituirt; da aber dadurch die zweite Gleichung identisch erfüllt wird, und die erste und dritte Gleichung das Nämliche liefern, so erhält man hieraus nur eine Bedingungsgleichung, die man schreiben kann

$$\xi(\zeta + p\eta)^2 = [(\xi - n)\eta - m\zeta]^2 + p[(\xi - n)\eta - m\zeta](\zeta + p\eta). \tag{8}$$

Die zweite Bedingungsgleichung wird durch die noch zu erfüllende Beziehung $\sin^2 u + \cos^2 u = 1$ geliefert, in der Form

$$(\zeta + p\eta)^4 + [\xi - n + pm]^2[(\xi - n)\eta - m\zeta]^2 = (\xi - n + pm)^2(\zeta + p\eta)^2. \tag{9}$$

Diese beiden Gleichungen stellen die beiden Flächen dar, deren Durchschnitt die Curve (t) ist.

Nun geben aber die Gleichungen (7) für beliebig gewählte ξ, η, ζ im Allgemeinen immer einen bestimmten Werth für $\sin u$ und einen solchen für $\cos u$, also auch nur einen Werth von u zwischen 0 und 2π, daher scheint es, als ob die Curve in keiner ihrer Gestalten einen Doppelpunkt besässe. Allein man muss nun

auch den Fall beachten, dass $\sin u$ und $\cos u$ die Form $^0/_0$ erhalten, dass also die drei Grössen

$$\zeta+p\eta,\ \ \xi-n+pm,\ \ (\xi-n)\eta-m\zeta. \tag{10}$$

gleichzeitig verschwinden. Dadurch wird auch den Bedingungsgleichungen (8) und (9) genügt, es handelt sich also dabei um Punkte, welche wirklich auf der Curve liegen. Nun kann allerdings der Fall eintreten, dass nur die erste und dritte der Grössen (10) verschwindet, die zweite aber von Null verschieden ist, und auch dann wird den Gleichungen (8) und (9) genügt. Aber diese Annahme gibt $\sin u = 0$, also $\cos u = \pm 1$ und damit wird

$$\xi = 1 \pm p,\ \ \eta = 0,\ \ \zeta = 0,$$

man erhält also zwei verschiedene Punkte, die nur zusammenfallen könnten, wenn $\cos t = -3$ wäre (nach (5)), was nicht möglich ist. Diese Annahme liefert demnach keinen Doppelpunkt. In den anderen Fällen verschwindet mit zweien der drei Grössen (10) gleichzeitig auch die dritte (den Fall $m = 0$ braucht man nicht zu beachten, da er die Curve (1) liefert). Geht man nun von der Gleichung

$$\xi - n + pm = 0 \tag{11}$$

aus, so wird

$$(\xi-n)\eta - m\zeta = -m(\zeta+p\eta)$$

und man erhält

$$\cos u = \frac{-m(\zeta+p\eta)}{\zeta+p\eta} = -m,$$

woraus

$$\sin u = \pm\sqrt{1-m^2}$$

folgt. Setzt man dann diese Werthe sammt dem aus (11) folgenden $\xi = n - pm$ in die Gleichungen (6) ein, so gibt die erste

$$n - pm = m^2 - pm,$$

also muss

$$m^2 = n$$

sein, und mit Rücksicht hierauf wird dann

$$\eta = 0 \qquad \text{und} \qquad \zeta = 0.$$

Jetzt hat sich nun wirklich ein Doppelpunkt eingestellt. Während nämlich im Allgemeinen zu einem Werthe von $\cos u$ zwei Werthe von u gehören, welche gleiche und entgegengesetzte Werthe von $\sin u$, und daher auch gleiche und entgegengesetzte Werthe von η und ζ liefern, erhalten wir im vorliegenden Falle, da η und ζ beide Null werden, für die beiden Werthe von u, die denselben Cosinus ($= -m$) haben, die nämlichen Werthe von ξ, η, ζ, nämlich $\xi = n - pm$, $\eta = 0$, $\zeta = 0$, die also in der That einem Doppelpunkte angehören. Und, wie die Untersuchung gezeigt hat, ist dies der einzige Doppelpunkt, der überhaupt auftritt.

Die nähere Bestimmung der Werthe, um die es sich handelt, ist nun leicht. Mit Rücksickt auf (5) ist $m^2 = n = \frac{1}{25}$, und da

$$m = \frac{1 - \cos t}{5(1 + \cos t)} = \frac{1}{5} tg^2 \frac{1}{2} t$$

positiv ist, muss man $m = +\frac{1}{5}$ setzen und erhält $\frac{1}{5} tg^2 \frac{1}{2} t = \frac{1}{5}$, also $tg^2 \frac{1}{2} t = 1$. Wiederum ist $tg \frac{1}{2} t$ positiv, weil t sich nur von 0 bis π, also $\frac{1}{2} t$ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ bewegt, demnach ergiebt sich $tg \frac{1}{2} t = 1$, $\frac{1}{2} t = \frac{\pi}{4}$, und es ist also

$$t = \frac{\pi}{2}$$

der Werth von t, der die Curve liefert, welche im dreidimensionalen Raume einen Doppelpunkt besitzt. Den Doppelpunkt selbst erhält man für $\cos u = -m = -\frac{1}{5}$; die beiden ihm angehörigen Werthe von u sind demnach

$$u = \operatorname{arc} \cos\left(-\frac{1}{5}\right) \text{ und } u = 2\pi - \operatorname{arc} \cos\left(-\frac{1}{5}\right)$$

oder ungefähr in runden Graden ausgedrückt

$$u = 102^\circ \text{ und } u = 258^\circ.$$

Für diese beiden Werthe erhält man aus (5) und (6) für $t=\frac{\pi}{2}$

$$\xi=\frac{1}{25}-\frac{1}{5}=-\frac{4}{25},\ \eta=0,\ \zeta=0.$$

Die Gleichungen der mit dem Doppelpunkte behafteten Curve erhält man aus (2) für $t=\frac{\pi}{2}$, also wenn noch der Kürze wegen

$$\frac{1}{2}f\left(\frac{\pi}{2}\right)=a$$

gesetzt wird,

$$\begin{aligned} x &= 3a\cos u(\cos u+1)\\ y &= a\sin u(5\cos u+1)\\ z &= a\sin u(25\cos^2 u-1), \end{aligned}$$

und der Doppelpunkt erhält die Coordinaten

$$x=-\frac{12}{25}a,\ y=0,\ z=0;$$

der Werth von a ist dabei von gar keinem Belange, mit ihm ändert sich nur der Massstab, in welchem die Curve zu zeichnen ist.

Nachdem wir nun gesehen haben, dass $t=\frac{\pi}{2}$ die einzige Curvengestalt liefert, bei der es vorkommt, dass x, y, z alle drei dieselben Werthe zweimal annehmen, und dass dies nur für die beiden Werthe von u eintritt, für welche $\cos u=-\frac{1}{5}$ ist, so erhellt sofort, wenn wir in den Gleichungen (2) der vierten Coordinate w den Ausdruck

$$w=\frac{1}{2}h\sin u\,.\sin t f(t)$$

geben, wo h eine Constante bedeutet, dass nun die im vierdimensionalen Gebiete ihre Gestalt verändernde Curve immer geschlossen bleibt und niemals einen Doppelpunkt erhält. Denn für $t=\frac{\pi}{2}$ wird nun

$$w=ah\sin u$$

und für $u = \arc\cos\left(-\frac{1}{5}\right)$ und $u = 2\pi - \arc\cos\left(-\frac{1}{5}\right)$ nimmt w die von einander verschiedenen Werthe

$$w = +ah\frac{\sqrt{24}}{5} \quad \text{und} \quad w = -ah\frac{\sqrt{24}}{5}$$

an, sodass den beiden genannten Werthen von u im vierdimensionalen Gebiet zwei verschiedene Punkte entsprechen. Die genannte Stelle aber ist die einzige, an der möglicherweise ein Doppelpunkt eintreten könnte. Die Gleichungen für die im vierdimensionalen Gebiet ihre Gestalt mit dem Parameter t verändernde Curve lauten also

$$x = \frac{1}{2}\cos u[3\cos u(1+\cos t)+3+\cos t]f(t)$$

$$y = \frac{1}{2}\sin u[5\cos u(1+\cos t)+1-\cos t]f(t)$$

$$z = \frac{1}{2}\sin u[25\cos^2 u-1](1+\cos t)f(t)$$

$$w = \frac{1}{2}h\sin u\sin t f(t)$$

Die Constante h soll nur dazu dienen, dass, wenn man die Coordinate w in demselben Massstabe zeichnen will, wie die anderen Coordinaten, man h so wählen kann, dass w nicht zu klein ausfällt.

Die beigefügten Figuren, in monodimetrischer Projection ausgeführt, für deren saubere Herstellung ich Herrn Stud. techn. V. Schönbach sehr zu Dank verpflichtet bin, zeigen: Fig. 1 die mit dem Knoten behaftete Curve (1), Fig. 2 und 3 die im vierdimensionalen Gebiete befindliche Curve für den Werth $t = \frac{\pi}{2}$, und zwar Fig. 2 die Projection dieser Curve in den Raum XYZ, wo sie an der Stelle 7, 15 den Doppelpunkt hat, Fig. 3 die Projection derselben Curve in den Raum XYW, wo sie als einfach in sich zurücklaufende Curve erscheint. Die mit den gleichen Zahlen bezeichneten Punkte gehören in allen drei Figuren denselben Werthen von u an. Die mit stärkeren Linien bezeichneten Theile der Curven sind vor, die mit schwächeren Linien bezeichneten hinter der xz-Ebene (in Fig. 3 der xw-Ebene) zu denken. Für die z-Coordinaten wurden nur die halben Werthe eingetragen a wurde $= 1$ und $h = 5$ angenommen.

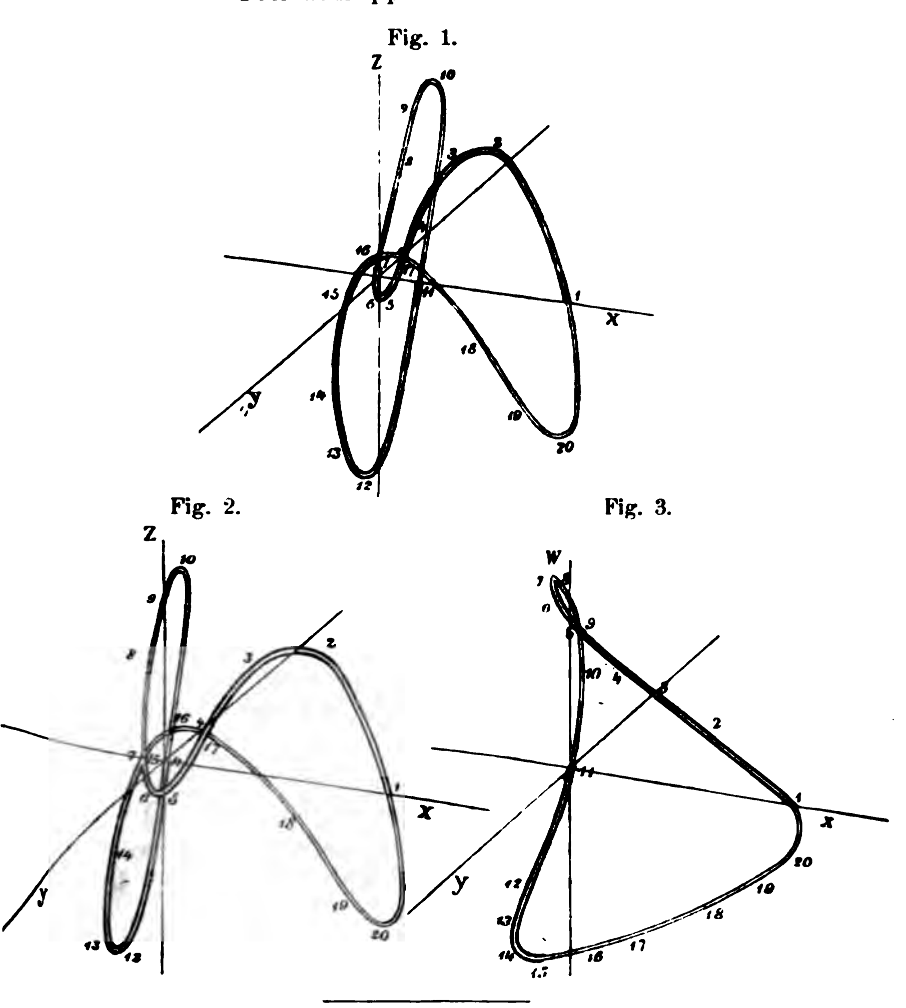


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Im Anschluss an das Vorstehende möchte ich noch ausführen, wie man durch Zuhülfenahme des vierdimensionalen Gebietes einen Punkt aus dem Inneren einer Kugel in den äusseren Raum herausführen kann, ohne die Kugelfläche zu treffen.

Bewegt man einen Punkt a aus einer Ebene E, in der er liegt, heraus in eine neue Lage b ausserhalb dieser Ebene, so kann man durch b unendlich viele Ebenen legen, von denen jede mit E nur eine Gerade gemein hat, und man kann diese Schnittlinie beliebig wählen, die neue Ebene ist durch sie und durch den

Punkt b bestimmt. Diesem analog kann man, wenn eine vierte Dimension zu Gebote steht, einen Punkt a aus einem Raume XYZ, in welchem er liegt, in eine neue Lage b ausserhalb dieses Raumes bringen und dann durch b unendlich viele Räume legen, von denen jeder mit dem Raum XYZ nur eine Ebene gemein hat. Diese Ebene kann man beliebig wählen, durch sie und durch den Punkt b ist der neue Raum bestimmt. Wir wollen nun annehmen, der neue Raum habe mit XYZ die xy-Ebene gemein, und der Punkt b liege auf einer der vierten Dimension angehörigen Coordinatenaxe W, dann ist der neue Raum der Raum XYW. Den Mittelpunkt der Kugel nehmen wir in dem gemeinsamen Anfangspunkte der Coordinaten x, y, z, w liegend an. Da nun die xy-Ebene das Einzige ist, was die beiden Räume XYZ und XYW gemein haben, so befinden sich in dem letzteren Raume nur diejenigen Punkte der Kugel, welche auf dem Kreise liegen, der den Schnitt der Kugel mit der xy-Ebene bildet; alle übrigen Punkte der Kugel liegen ausserhalb des Raumes XYW. Geht man jetzt aus dem Mittelpunkt der Kugel

$$x = 0, \; y = 0, \; z = 0, \; w = 0$$

aus und lässt w um ein beliebiges Stück h wachsen, so gelangt man zu einem neuen Punkte

$$x = 0, \; y = 0, \; z = 0, \; w = h,$$

der nicht mehr im Raume XYZ, wohl aber im Raume XYW liegt. Zieht man durch den letzteren Punkt eine Parallele zur x-Axe, so liegt diese ebenfalls im Raume XYW, aber ausserhalb der xy-Ebene, sie trifft also die Kugelfläche nirgends. Man kann daher x ungehindert bis c wachsen lassen, wo c grösser sei, als der Radius der Kugel. Dann gelangt man zu dem Punkte

$$x = c, \; y = 0, \; z = 0, \; w = h,$$

und wenn man nun w wieder von h bis 0 abnehmen lässt, zu

$$x = c, \; y = 0, \; z = 0, \; w = 0,$$

welcher Punkt wieder in dem Raume XYZ, aber ausserhalb der Kugel liegt.

Auf ähnliche Art kann man sowohl zwei aneinander hängende Ringe von einander trennen, als auch einen Knoten in einer geschlossenen Schnur auflösen, indem man die dem ursprünglichen und dem neuen Raume gemeinsame Ebene in passender Weise wählt.

Prag, 19 Mai 1880.

Die Änderung des Moleculargewichtes und das Molecularrefractionsvermögen.

Zweite Folge.

Von Prof. **J. V. Janovsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juni 1880.)

Die neuen Versuchsreihen, welche ich angestellt um den Zusammenhang des Moleküigewichtes, beziehungsweise der molecularen Structur mit dem Refractionsvermögen zu bestimmen, bestätigen die am Ende der vorigen Arbeit[1] aufgestellten Sätze, welche folgendermassen ausgedrückt werden können.

1. Das Refractionsvermögen der Kohlenstoffverbindungen, ist sowohl von der Anzahl als auch von der Art der Lagerung der Atome abhängig.

2. Isomere Substanzen zeigen ungleiche Refractionsexponenten.

3. Der Refractionsexponent, somit auch das Refractionsäquivalent der Elemente (in ihren Verbindungen) ist variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Molekül vorhandenen Atome.

4. Bei homologen Reihen wechselt der Werth der Differenz der Brechungsexponenten und hängt derselbe von der Sättigungscapacität der Kohlenwasserstoffe ab.

Gesättigte Verbindungen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} zeigen eine positive — die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} eine negative Differenz bei zunehmendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte.

Schliesslich liesse sich noch ein Satz beizufügen, den ich aber erst in den nächsten Arbeiten, in welchen die Brechungsexponenten fester Körper behandelt werden sollen, ausführlicher besprechen kann, der aber aus vorläufig angestellten

[1] D. Berichte d. Akad. l. J., pag. 539 u. ff.

Versuchen hervorgeht. Dass das Brechungsvermögen ein und desselben Körpers im gelösten und ungelösten Zustande also in zwei Aggregatzuständen ein verschiedenes ist, dass es somit ohne Weiteres unzulässig ist, aus Lösungen den Brechungsexponenten für den festen Aggregatzustand zu berechnen. Wenn z. B. Parabrombenzol gelöst wird und theoretisch aus der gelösten Menge der Brechungsexponent bestimmt wird, so ergibt er sich niedriger als der durch das Experiment gefundene. Zugleich gibt letzterer Weg ein Mittel in die Hand, um das Refractionsvermögen in Bezug auf die Aggregatsänderung zu bestimmen.

Der erste Satz ist leicht zu beweisen, und habe ich in vorliegender Arbeit hauptsächlich auch den Beweis vor Augen gehabt — der zweite fliesst dann unmittelbar aus dem ersten. Wie ich schon früher bemerkt, hat ja auch Gladstone und Dale beobachtet, dass das Refractionsvermögen sich nicht einfach aus den von Landolt für die Fettsäuren- und die Paraffinverbindungen gefundenen Constanten ableiten lässt, sondern dass das Refractionsvermögen z. B. der Benzolderivate der Olefine sich praktisch niedriger zeigt, dass also mit Beibehaltung der Landolt'schen Werthe des Refractionsäquivalente (für $C = 5$, $H = 1{\cdot}3$, $O = 3$ u. s. w. oder die genauer corrigirten Zahlen) eine Gleichung resultirt, die den wahren Exponenten nur dann angibt, wenn zu dem Berechneten eine Constante addirt wird. — Ich bemerke dass auch Brühl[1] in einer ausführlichen Arbeit einer ähnlichen Ansicht ist und namentlich den Refractionscoëfficienten von der Bindung der Nebenstoffatome abhängig denkt. Er kommt, da er von den Landolt'schen Constanten (resp. der von ihm corrigirten) ausgeht, zur Gleichung $M = R + nK$. Er hat aber Isomere nicht in Betracht gezogen; da nun zweifellos, wie ich noch in der Arbeit öfters nachzuweisen Gelegenheit haben werde, Isomere, selbst diejenigen, deren Bindung gleich ist, (wie Propylalkohol und Isopropylalkohol, Buttersäure und Isobuttersäure u. m. a., die doch unbestritten einfache Bindung besitzen) ungleiche Refractionsexponenten, somit auch ein ungleiches Refractionsäquivalent benützen (bez. Mol. Brechungsvermögen), so ist ersichtlich, dass die Bindung keine wesentliche Rolle spielt.

---

[1] Liebig's Annalen der Chemie. Band 200, Heft 1 und 2.

Ich bemerke übrigens, dass die Bindung sehr häufig doch nur angenommen ist und mitunter willkürlich gebraucht wird und desshalb auf eine so problematische Eigenschaft nicht gebaut werden darf. Ein anderes ist es mit der Sättigung. Und desshalb habe ich vorläufig den Ausdruck Bindung umgangen, weil man sich leicht durch angenommene Bindungen hinreissen lässt, etwas in die Resultate zu legen, was auch eine andere Interpretation zulässt. Ich werde wohl noch später Gelegenheit haben, eben auf die sogenannte Bindung einzugehen. Vorläufig möge das Gesagte genügen und erhellt ja aus obiger Thatsache, dass auch Körper von gleicher Bindung und gleicher Atomenzahl ungleiche Brechungsexponenten besitzen können.[1]

Da die Dichten nicht in demselben Maasse genau wie der Brechungexponent ab- und zunehmen, so habe ich noch speciell für Benzol aus Benzöes:-Calcium die Dichtebestimmungen ausgeführt und bin jetzt im Stande genaue Werthe anzuführen.

t.		Dichten
15°C.	=	0·8872
17°	=	0·8840
18°	=	0·8823
20°	=	0·8789
23°	=	0·8740
25°	=	0·8707
28°	=	0·8651
30°	=	0·8615

Für den Temperaturintervall 15°—18° ist die Differenz 0·00163 pro je 1°C.

Für den Temperaturintervall 18°—20° ist dieselbe jedoch 0·0017.

Für die Grade von 20—25 ergibt sie sich zu 0·00165 — von 25 bis 30°C. zu 0·00184. Die Differenz steigt also mit zunehmender Temperatur.

[1] Übrigens hat Brühl auch ausser dem Namen Bindung noch in Parenthese gesättigt oder ungesättigt beigefügt, und dann fallen jedenfalls unsere Schlüsse in dem Punkte zusammen.

Und desshalb wurden auch in vorliegender Arbeit Brechungsexponenten verglichen, die bei gleicher Temperatur gemessen wurden.

Aromatische Verbindungen.

Die Untersuchung der Isomerien der Benzolgruppe bildet den schwierigsten Theil der Erforschung der Structur organischer Verbindungen; die Schwierigkeiten, die sich dem Forscher entgegenstellen, sind einmal bedingt durch die Menge der möglichen Isomerien (das dritte Glied zeigt 4, das vierte 8 u. s. w.) und durch die Verschiedenartigkeit derselben.

Wir müssen genau unterscheiden, ob die Isomerie eine eigentliche oder wie wir auch sagen, interne ist (bedingt durch die Methylgruppen) oder ob sie eine externe ist (bedingt durch die Seitenketten). — In der Seitenkette kann aber sowohl eine Metamerie als Isomerie herschen. Das Mesitylen (3), Methyläthylbenzol (3) und Propylbenzol sind ein Beispiel dafür, das Propylbenzol ist doch nur metamer mit Methyläthylbenzol, aber kann noch isomer sein mit Isopropylbenzol. Im andern Falle aber beruht die Schwierigkeit in der Zersetzung und molecularen Umlagerung der Producte.

Die Stellungsfrage wird aber noch verwickelter bei Substanzen, die 3 oder 4 Seitenketten besitzen. Unsere heutige Methode, die zwar in manchen Fällen verlässlich ist, lässt uns häufig im Stich und wird mitunter sehr unsicher; sie beruht bekanntlich darauf, dass wir durch eine oft bedeutende Reihe von Metamorphosen ein Product darstellen, dessen Stellung zweifellos bekannt, oder allgemein angenommen ist. Wir schliessen dann aus der Wirkung auf die Ursache — ein im Allgemeinen richtiger Schluss, so lange wir es nur mit einer Ursache zu thun haben oder mit einigen, deren Wirkung uns bekannt sind, die somit vom Resultate eliminirt werden können; dies ist aber in der That nicht der Fall. Der Fall ist nicht nur denkbar, sondern in einigen Fällen erwiesen (z. B. bei der Umlagerung der Oxysäuren), dass während der Operation, namentlich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, Einwirkung von Chromsäure etc., eine Umlagerung im Molekül selbst stattfindet. Dadurch, und ich würde sagen, nur dadurch ist es ja erklärlich, dass meist mehrere Iso-

mere auf einmal entstehen. Zum Beispiele beim Abbau der Nitroderivate des Toluols, bei der Bildung des Xylols etc. — Wann und unter welchen Umständen das eine oder andere entsteht, ist uns unbekannt oder doch in den wenigsten Fällen gekannt. Charakteristisch ist und das mag uns zukünftig als Schlüssel dienen, dass Ortho- und Parapräparate meist zugleich entstehen, seltener Meta- und Ortho-, oder Meta- und Parapräparate, dass somit die Entstehung der Metapräparate ganz andere Ursachen haben muss, wie die der anderen. Wesentlich für unsere Betrachtungen ist nur, dass auch zwei Isomere gebildet werden können und bisher immer nur der synthetische Weg unser Beweis war bei der Beurtheilung der Structur. Wenn nun, was ich jetzt nicht mehr bezweifle, bei eingehenden Studien die optische Methode die gesetzmässigen Beziehungen der Isomeren festzustellen gestattet, so überhebt sie einerseits den Chemiker der mühevollen Arbeit der Überführung der Körper in bekannte Isomere, andererseits schliesst sie die Gefahr der Umwandlung und Umlagerung aus.

Dass isomere Körper verschiedene Brechungsexponente haben ist ein Factum, welches schon lange wohl vorausgesetzt wurde, wenn es auch noch nicht präcise ausgesprochen ist. Ich habe in der vorigen Arbeit die verschiedenen Brechungsexponenten der Isomerie aus der Analogie und der Circularpolarisation angedeutet. Es liegt in der Natur unserer jetzigen Lichtlehre, dass sie eine Verschiedenheit in der Gruppirung des Äthers voraussetzt, — die Thatsache, dass ein und derselbe Krystall in verschiedenen Richtungen das Licht mit verschiedener Fortpflanzungsgeschwindigkeit durchlässt, beweist die Supposition, da ja bei gleichmässiger Äthervertheilung zwischen den Molekülen eine ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit undenkbar wäre.

Ist nun einmal die verschiedene Vertheilung zugegeben, dann muss der Brechungsexponent, der ja das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeit zweier Medien ist, verschieden ausfallen. — Auch auf anderem Wege liesse sich die Deduction führen. Dass isomere Körper verschiedene Atomgruppen in sich schliessen, ist ein wohl durch das Experiment bewiesenes Axiom. Sind aber die Gruppen ungleich (also z. B. in der Masse ungleich) so üben sie verschiedene Anziehungen auf den Äther aus und wird

derselbe um die dichteren Atomgruppen herum dichter sein; somit ist aber wieder eine ungleiche Äthervertheilung zugegeben, die nothwendiger Weise zu dem Schlusse führt, dass die Brechungsexponenten isomerer Substanzen ungleich sein müssen.

Wenn ich hier vorläufig nur verhältnissmässig wenige Beobachtungen anführe, so geschieht dies aus dem Grunde, weil ich die meisten Präparate selbst dargestellt oder unter meiner Leitung darstellen liess, ferner auch desshalb, weil die Vergleichung der festen Präparate (und dahin fallen die meisten Paraverbindungen) erst später, bis die Beziehungen zwischen dem Brechungsindex der Körper im flüssigen und festen Zustande constatirt sind, geschehen kann.

Für interne und externe Isomeren ist ein Beispiel das

Chlortoluol (ortho) n_d	= 1·52310	t = 21° C.
Benzylchlorid ...	= 1·53599	
Parakresol	= 1·54200	
Benzylalkohol ...	= 1·53875	
Paraxylol .... n_d	= 1·49252	t = 18° C.
Äthylbenzol[1] ...	= 1·49730	
Mesitylen	= 1·49303	
Cumol	= 1·50200	

Bei den Kohlenwasserstoffen sehen wir, dass die externen Isomeren (Isomerie in der Seitenkette) einen höheren Exponenten zeigen mit Ausnahme des Parakresols, welches aber als fester Körper eigentlich nicht in Parallele zu ziehen ist aus oben angeführten Gründen. Es stimmt dies auch mit der noch später zu besprechenden Beobachtung überein, dass die Differenz in Exponenten bei Vermehrung um CH_2 am niedrigsten bei der Benzolgruppe, am höchsten bei den gesättigten Alkoholen und Säuren ist.

Auch die Isomerien im Kerne selbst zeigen verschiedene Brechungsexponenten, die aber meist nicht ohne Weiteres vergleichbar, weil erstere häufig in verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen.

---

[1] In meiner früheren Arbeit d. Berichte, l. J. pag. 550, soll es heissen Äthylbenzol statt Methylbenzol, — pag. 551 für Toluol bei 15°C. n = 1·4988 statt 1·4985 und pag. 552 Äthylbenzol statt Äthylenbenzol.

Orthobromtoluol ...... = 1·5544
Parabromtoluol (fest) .. = 1·5665

Wie bemerkt, kann diese Art der Isomerie erst später in der nächsten Arbeit, welche den Exponenten fester Körper behandeln wird, besprochen werden. Die Differenz der Brechungsexponenten ist, wie ersichtlich, von der Stellung abhängig und kann demnach nicht im allgemeinen Refractionsvermögen für die Gruppe CH_2 angenommen werden. Die Differenzen für je 1 CH_2 in Exponenten müssen nach der Stellung variiren.

Im Benzol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich:

	21°C.	17°C.	16°C.	15°C.
C_6H_6 n_d =	1·4990	1·5030	1·5034	1·5045
C_7H_8 =	1·4934	1·4975	1·4978	1·4988
Differenz =	0·0056	0·0055	0·0056	0·0057

Auch für andere Temperaturen ergibt sich als Mittel die Differenz =0·0056, und zwar negativ für die Zunahme der Gruppe CH_2.

Die Differenz wiederholt sich bei reinen Derivaten der Orthostellung:

Brombenzol n_d =	1·5599	Nitrobenzol =	1·5527
o. Bromtoluol n_d =	1·5544	o. Nitrotoluol =	1·5471
Differenz =	0·0055		0·0056

Abweichend zeigt sich das Chlorbenzol und O. Chlortoluol weil das letztere wohl immer Parapräparat führt, welches einen höheren Exponenten (wie ich bislang für alle ausgesprochenen Parapräparate fand) besitzt; Chlorbenzol und Chlortoluol zeigen die Differenz 0·0045—0·0048. Verschieden, aber wesentlich in der Differenz, was bei allen Amidoproducten beobachtet werden kann, sind Amidobenzol und Amidotoluol.

Doch habe ich bislang nur käufliches und von mir gereinigtes O. Toluidin untersucht. Das Amidobenzol wurde aber in meinem Laboratorium aus Krystallbenzol abgebaut.

Amidobenzol	= 1·5812
Amidotoluol.......	= 1·5680
	0·0132

Nehmen wir die Differenz der Kohlenwasserstoffe als Mittel =0·0056, so ergibt sich als empirische Zahl, da die Gruppe 0·0056 negativ die Quote $C_n = 0·50524$ an $H_n = (-0·25541)$.

Das specifische Brechungsvermögen für Benzol

	21°C.	17°C.	15°C.
$C_6H_6 \frac{n-1}{d} =$	0·568	0·5690$\underline{3}$	0·568$\underline{6}$

Das Molecularrefractionsvermögen

$$M\left(\frac{n-1}{d}\right) = \text{für Benzol} \ldots 44·38$$

Toluol....42·11

Differenz + 7·73

Woraus ich das Atomrefractionsvermögen des

$$C = 7·06\bar{3} = \frac{n-1}{d} \cdot A_C$$

$$H = 0·33\underline{3} = \frac{n-1}{d} \cdot A_H$$

der Gruppe $CH_2 = M\left(\frac{n-1}{d}\right) = 7·729$ berechnet.

Für Orthoxylol berechnet sich theoretisch der Exponent 1·489, was mit dem gefundenen 1.4902 übereinstimmt.

Eine besondere Regelmässigkeit zeigen die Derivate:

Chlorbenzol	= 1·5275	O. Chlortoluol	= 1·5230
Benzol	= 1·499	Toluol	= 1·4934
Differenz	0·0285	Differenz	0·0296
Brombenzol	= 1·5599	O. Bromtoluol	= 1·5544
Benzol	= 1·4990	Toluol	= 1·4934
	0·0606		0·0610

Nitrobenzol	= 1·5527	O. Nitrotoluol	= 1·5471
Benzol	= 1·4990	Toluol	0·4934
	0·0537		0·0537

Von der mit den Toluolverbindungen parallelen Benzylreihe und den Derivaten der Seitenkettenisomerien wurden bestimmt:

Benzylchlorid...... n_d	= 1·53601 —	$C_6H_5CH_2Cl$
Benzaldehyd	= 1·54900	C_6H_5COH
Benzalkohol	= 1·53875	$C_6H_5CH_2OH$
Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) . n_{1d}	= 1·57450	$C_6H_4(OH).COH$
Benzoesaures Methyl	= 1·5130	$C_7H_5O_2.CH_3$
Benzoesaures Äthyl .	= 1·5031	$C_7H_5O_2.C_2H_5$
Oxybenzoesaures Methyl	= 1·5387	$C_7H_5O_3CH_3$

Zimmtalkohol (fl.)	= 1·57930 [1]
Zimmtaldehyd...	= 1·62010
Quajacol	= 1·53702
Thymol (fest) ...	= 1·56610

Differenzen zwischen Benzaldehyd und Oxybenzaldehyd ergeben sich zu

$$\left.\begin{array}{l}\text{Oxybenzaldehyd } 1{\cdot}5745 = n_d - C_6H_4{}^{OH}_{COH} \\ \text{Benzaldehyd... } 1{\cdot}5490 = n_d - C_6H_5COH\end{array}\right\}\text{Diff.}-0$$

Differenz 0·0255

$$\left.\begin{array}{l}\text{Oxybenzoesaures Methyl} = 1{\cdot}5387 - C_6H_4{}^{OH}_{COOCH_3} \\ \text{Benzoesaures Methyl...} = 1{\cdot}5130 - C_6H_5COOCH_3\end{array}\right\}\text{Diff.}-0.$$

Differenz 0·0257

also nahezu gleich, wesshalb auch zu schliessen ist, dass dieselbe Differenz zwischen den Orthopräparaten der Oxybenzylreihe und Benzylreihe beruht — sie wird auch zwischen dem Benzylalkohol und Oxybenzalkohol (Saligenin), zwischen der Benzoësäure und

[1] Die feste Substanz konnte aus Mangel an geeigneten Krystallen nicht untersucht werden.

Oxybenzoesäure herrschen und entspricht dieselbe einem Zuwachs von —1. Atome Sauerstoff —0·026.

Die Differenzen zwischen Benzaldehyd und Benzylalkohol einerseits, zwischen Zimmtaldehyd und Zimmtalkohol erweisen sich ungleich, was aus dem Umstande erklärlich, dass die im Zimmtalkohol enthaltene Seitenkette ungesättigt ist, somit einem anderen Gesetze entspricht.

Benzaldehyd	= 1·5490	C_6H_5COH	Diff. H_2
Benzalkohol	= 1·5387	$C_6H_5CH_2OH$	
Differenz	0·0103		
Zimmtaldehyd	= 1·6201	$C_6H_5.C_2H_2COH$	Diff. H_2.
Zimmtalkohol	= 1·5793	$C_6H_5.C_2H_2CH_2OH$	
Differenz	0·0408		

Aus diesen bislang enthaltenen Beobachtungen geht hervor, dass eine gleiche Differenz in der Formel nur dann eine analoge Differenz der Brechungsexponenten involvirt, wenn die Substanzen einer Reihe von Isomerien (entweder intern oder extern) angehören, dass somit der Kohlenstoffwerth und sein Atomrefractionsvermögen variabel ist (wie auch selbstverständlich, dass der anderen Elemente) und ferner, dass bei aromatischen Verbindungen der Refractionsexponent zunimmt, wenn die Summe der Wasserstoffatome abnimmt.

Eine genauere Präcisirung der Gesetze kann erst dann erfolgen, wenn auch die festen Präparate, namentlich der Bihydroxylderivate und Oxysäuren des Benzols genauer untersucht sind und behalte ich mir vor, in einer nächsten Arbeit die Resultate über die Ortho-, Para- und Metastellung der Seitenkette und ihren Einfluss auf das Refractionsvermögen zu veröffentlichen.

Die Refractionsexponenten der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, beziehungsweise ihrer Derivate, sowie der Gesättigten habe ich ebenfalls bestimmt u. z. hauptsächlich diejenigen, die durch Landolt und Gladstone nicht bestimmt wurden, beziehungsweise die erst in neuerer Zeit rein dargestellt wurden. — In neuerer Zeit hat auch Brühl eine ausführliche Untersuchung gerade über zweiwerthige Alkohole, dann Allyl- und Propargylderivate veröffentlicht, und stimmen viele der Zahlen mit den von mir

gefundenen überein, obzwar beide nach wesentlich verschiedenen Methoden gefunden worden.

Im Folgenden sind noch einige Brechungsexponenten der oben erwähnten Substanzen angeführt, bei denen die Differenz der Exponenten pro je 1 CH_2 wesentlich von den aromatischen Verbindungen abweicht. — Auch für diese Verbindungen gilt nicht allgemein das oben erwähnte Gesetz

$$(M_a = P \left(\frac{n-1}{d}\right) = R + \text{Konst.}^1$$

weil auch in diesen Reihen Isomere einen ungleichen Exponenten zeigen, wie aus folgender Tabelle ersichtlich:

Refractionsexponenten der Reihen CnH_{2n} und CnH_{2n-1} und CnH_{2n+2}.

	n_d		t.	
Äthylenalkohol*	= 1·4315 —	$C_2H_4(OH_2)$	15°C.	
Äthylenchlorid	= 1·4470 —	$C_2H_4Cl_2$		
Perchloräthylen	= 1·5063 —	C_2Cl_4		
Äthylenbromid*	= 1·5393 —	$C_2H_4Br_2$	14°	
Amylen*	= 1·3802 —	C_5H_{10}		
Chloroform	= 1·4490 —	$CHCl_3$		
Methanchlorid*	= 1·4641 —	Cl_4		
Bromoform	= 1·5902 —	$CHBr_3$		
Allylalkohol*	= 1·4138 —	C_3H_5OH	15°C.	Isomere.
Propylaldehyd*	= 1·3641 —	C_3H_6O		Isomere.
Aceton	= 1·3580 —	C_3H_6O		Isomere.
Propylalkohol*	= 1·3865 —	C_3H_8O	16·5°	
Isopropylalkohol*	= 1·3780 —	C_3H_8O		
Buttersäure*	= 1·4015 —	$C_4H_8O_2$		
Isobuttersäure*	= 1·3962 —	$C_4H_8O_2$		
Isobutylalkohol	= 1·3965 —	$C_4H_{10}O_2$		
Amylalkohol*	= 1·4090 —	$C_5H_{12}O$		
Caprylalkohol	= 1·4240 —	$C_8H_{18}O$		
Isobutylbromid	= 1·4335 —	C_4H_9Br	15°	
Amylbromid*	= 1·4445 —	$C_5H_{11}Br$		

[1] Es wäre dies nur bei ungleichen Exponenten der Fall, wenn die Dichten zweier Isomeren in demselben Maasse abnehmen würden, wie ihre Exponenten, was ich bis jetzt nicht beobachtet habe.

Während bei den Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} der Refractionsexponent wächst, bei Zunahme um die Gruppe CH_2 wie aus obiger Tabelle auch noch deutlicher aus Landolt's Untersuchungen ersichtlich, so zeigen die Jodide ein abweichendes Verhalten:

		n
Methyljodid	CH_3J	— 1·534
Äthyljodid	C_2H_5J	— 1·517
Amyljodid	$C_5H_{11}J$	— 1·491

Auch über Polymerien, wie über die Condensationen habe ich Versuche angestellt, die ich aber erst, bis dieselben vollständig sind, veröffentlichen werde. — Die mit einem Sternchen bezeichneten Stoffe habe ich synthetisch erzeugt. Da ich mich überzeugt, dass selbst die als reinst vorkommenden Präparate der Prüfung des Refractometers nicht Stand halten. — Das Amylen hatte einen Siedepunkt von 32·4° C., bei 735^{mm} der Isopropylalkohol bei 84° C., Propylalkohol 95·2° C. Die Reinheit der Substanzen würde theils analytisch und synthetisch, theils physikalisch festgestellt.

Über die sogenannte „chemische Abstossung".

Von Dr. **Ernst Lecher.**

Am 28. Jänner d. J. überreichte Herr Edmund J. Mills der Londoner Royal Society die vorläufige Mittheilung [1] über eine neue von ihm zuerst beobachtete Erscheinung, welche er so aufzufassen geneigt scheint, als wäre hier eine Art bisher noch nicht constatirter Fernwirkung zum Ausdrucke gebracht, wofür er selbst den Namen „chemische Abstossung" wählt. — Ich glaube jedoch zum Verständniss des Mills'schen Versuches keinerlei neuen Hypothese zu bedürfen, indem sich derselbe mittelst längst vorhandener Gesichtspunkte ganz leicht und ungezwungen erklären lässt. — Im Folgenden ist der Versuch einer experimentellen Bestätigung meiner Deutung geliefert.

Da Herr Mills in seiner vorläufigen Notiz keine Zahlenwerthe liefert, so gebe ich die nähere Beschreibung des eigentlichen Versuches, wie ich denselben nachgemacht habe. Zwei quadratische, etwa 1 Mm. dicke, planparallele Glasplatten, deren Seiten gleich 90 Mm. (bei einem anderen Versuche = 60 Mm.) sind, werden horizontal aufeinander gepresst, nachdem vorher der Zwischenraum mit einer Lösung von Chlorbarium ausgefüllt wurde. In der oberen Platte befinden sich in einer gegenseitigen Entfernung von 50 Mm. (25 Mm.) zwei Öffnungen, deren Durchmesser gleich 3 Mm. (0·5 Mm.) ist. Das seitwärts und aus den Löchern herausgepresste $BaCl_2$ wird behutsam weggetrocknet, so dass man also zwischen den beiden Platten eine continuirliche, sehr dünne Schichte einer $BaCl_2$-Lösung hat. Besonderes Augenmerk ist auf Vermeidung jeglicher Luftblase zu richten. Auf die

[1] Procedings of the Royal Society. Vol. XXX. No. 200. — Übersetzt im „Naturforscher", XIII. Jahrgang. Nr. 18.

zwei Löcher der oberen Platte gibt man nun je einen Tropfen Schwefelsäure und sogleich beginnt die Reaction sich in zwei schönen Ringen auszubreiten. Die bandförmige, breite Begrenzung des Reactionsgebietes besteht nach innen aus einem ringförmigen Streifen von reizenden, gegen den Mittelpunkt zeigenden Schwerspathkrystallen; daran schliesst sich nach aussen eine grössere (2 bis 5 Mm. breite), schwach milchig aussehende Zone, begrenzt an der äussersten Peripherie von einem wasserhellen (etwa 1 Mm. breiten) Strich, welcher jedoch nur schwer wahrnehmbar ist. Dieser Strich ist es nun, welcher den Anprall der beiden gegen einander sich ausbreitenden Reactionskreise aufhält, er ist es auch, der zum Schlusse des Experimentes die beiden dann oval gewordenen Figuren als „Linie chemischer Unthätigkeit" geradlinig trennt.

Denken wir uns nun irgend einen Moment fixirt, wo die beiden Ringe einander schon angenähert sind. Die H_2SO_4 kommt vom Mittelpunkte her und fällt das $BaCl_2$. Nun wird im Allgemeinen immer, wenn zwei Körper in eine innigere Verbindung treten, die Anordnung eine innigere werden. Die chemische Affinität als Gravitationsproblem gedacht, fallen die einzelnen Massenmittelpunkte näher gegen einander.

In unserem Falle haben wir

$$H_2SO_4 + \underbrace{BaCl_2 + nH_2O}_{} = BaSO_4 + \underbrace{2HCl + nH_2O}_{}.$$

In Betreff der Contraction, welche bei Lösung von $BaCl_2$ in H_2O eintritt, entnehme ich einer Arbeit P. Kremer's [1] die beiden äussersten Grenzfälle. Wenn 8·88 [35·44] Gewichtstheile dieses wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen H_2O gelöst sind, so ist 101·19 [105·51] das relative Volum der Lösung, wenn das das Volumen des lösenden H_2O gleich 100 wäre. Wenn keine Contraction stattgefunden hätte, würde ich für das Endvolum 102·38 [109·58] [2] finden, wobei das specifische Gewicht von entwässertem $BaCl_2 = 3{\cdot}70$ gesetzt wird.[3] Es findet also eine Zusammenziehung von $BaCl_2$ im Verhältniss $\frac{1\cdot19}{2\cdot38}$, resp. $\frac{5\cdot51}{9\cdot58}$ statt.

[1] Pogg. Ann. XCI. 444.

[2] Pogg. Ann. XCV. 119. Anmerkung 4.

[3] Karsten, Pogg. Ann. CXXX. 82.

Wenn ich also annehme, dass oben das Molecularvolum von $BaCl_2$ durch die Lösung in H_2O auf die Hälfte contrahirt wird, wenn ich ferner annehme, dass das von nH_2O absorbirte HCl in seinem Molecularvolum für diese ungefähre Rechnung verschwindend klein wird, so erhalte ich für die Volumsveränderung bei unserem Processe

$$\left(\frac{98\cdot07}{1\cdot84}+\frac{208\cdot1}{3\cdot70}\times\frac{1}{2}\right)-\left(\frac{233\cdot27}{4\cdot4}\right)=53\cdot3+28\cdot1-53\cdot0=28\cdot4.$$

Nun ist aber die angewandte H_2SO_4 ebenfalls in Verbindung mit H_2O, also ebenfalls contrahirt, ferner wird die bei der Fällung nicht engagirte H_2SO_4 sich beim Mischen mit nH_2O zusammenziehen, diese beiden Veränderungen werden noch obige Zahl 28·4 in entgegengesetzter Richtung ein wenig verändern. Jedenfalls aber ist in diesem betrachteten Falle die Volumsverminderung evident. Ich glaube, dass eine solche in den meisten Fällen auftritt, wo chemische Reaction ohne Gasentwicklung vorkommt.

Im gegebenen Falle lässt sich diese Zusammenziehung auch experimentell in folgender Weise darthun. Ich mischte einmal eine Lösung von Chlorbarium mit einer solchen von gelbem Blutlaugensalz. Nachdem aus dieser Mischung das Barium mittelst H_2SO_4 herausgefällt, blieb sie immer noch reactiv auf Eisenchlorid, es entstand trotzdem die blaue Färbung. Wenn ich die Mischung aber zwischen die Platten gebracht hatte, und wenn der durch H_2SO_4 hervorgebrachte Ring die Öffnung im grossen Kreise umgab, dann brachte ich in dieselbe eine Lösung von Fe_2Cl_6, ohne die geringste Reaction bemerken zu können. Es waren also sämmtliche FeK_4Cn_6-Moleküle (oder die durch Einwirkung der H_2SO_4 daraus entstandenen Verbindungen, auf welche Fe_2Cl_6 noch färbend hätte wirken müssen) bereits, wie ich vermuthe, mechanisch weggeschwemmt worden. Innerhalb des eingangs erwähnten $BaSO_2$-Gürtels befindet sich also zum grössten Theile H_2SO_4, welche vom Mittelpunkte herströmt, kaum aber herdiffundirt. Dagegen ist der anlagernde milchige Gürtel durch Diffusion entstanden, indem einige H_2SO_4-Moleküle dem langsam vordringenden Hauptstrome vorausgeeilt sind. Durch ihre Vereinigung mit $BaCl_2$ entsteht wieder eine Verdichtung, also wieder ein Nachziehen des Hauptstromes, der alle $BaSO_4$-Moleküle vor

sich herschiebt, wodurch die schöne Krystallisation gerade an seinem Rande entstehen kann. Wir müssen aber auch annehmen, dass die $BaCl_2$-Moleküle dem eben besprochenen milchigen Gürtel entgegen diffundiren, so dass rings um die Figur ein schmaler Rayon entsteht, der gleichsam ein fortwährendes Durchzugsgebiet für $BaCl_2$ ist. Es werden ja überhaupt in einer stationären Lösung aus einer beliebigen Schichte soviel Moleküle eines gelösten Körpers wegdiffundiren, als gleichzeitig hinzudiffundiren. Wenn nun nach einer Seite hin die Abfuhr gestattet, hingegen die Zufuhr gesperrt wird, so muss — die anderen Verhältnisse ungeändert — eine Verminderung der in der Schichte vorhandenen Zahl von Molekülen eintreten. Es wird also jeder Reactionsring bereits aus grösserer Entfernung eine scheinbare Anziehung auf die benachbarten $BaCl_2$-Moleküle ausüben und wenn zwei solche Ringe gegen einander vordringen, wird jedem noch vor der eigentlichen Berührung die Möglichkeit genommen, weitere Niederschläge bilden zu können.

Noch überzeugender glaube ich meine Auffassungsweise durch folgende Reaction machen zu können. Zwischen den Platten sei eine concentrirte Eisenchloridlösung, welche in dieser Schichte eine schöne, gelbe Färbung besitzt, und eine Lösung von gelbem Blutlaugensalze besorge von der Öffnung her den Niederschlag. Ein prachtvoller, blauer Gürtel ist das Resultat, umgeben von einem breiten, ganz wasserhellen Streifen. Es ist also ersichtlich gemacht und zwar in nicht zu übersehender Weise, wie schon vor Eintritt der eigentlichen Reaction die umgebende Lösung fast aller Fe_2Cl_6-Moleküle beraubt ist. Bei Annäherung zweier solcher Ringe muss natürlich eine scheinbare Abstossung auftreten. Diese scheinbare Abstossung findet aber auch statt, wenn sich die Reaction dem sorgfältig gereinigten Rande der Glasplatten nähert, auch hier entsteht ein sehr feiner Streifen „mangelnder chemischer Thätigkeit".

Wenn sich zwei solche Kreise nähern, kann der Mangel an Fe_2Cl_6 zum Theile auch von der Seite her ersetzt werden, wir hätten also, wenn die bis jetzt versuchte Erklärung richtig, die denkbar ungünstigste Form, um solche Erscheinungen zu beobachten. Um den bestmöglichsten Erfolg zu erzielen, lege ich eine kreisförmige, in der Mitte durchbohrte Platte auf eine etwas

grössere von beliebiger Begrenzung. Nun lasse ich von aussen her Fe_2Cl_6 auf das zwischen den Platten befindliche $Fe_2K_4Cn_8$ einwirken, wodurch ein blauer, sich langsam verengernder Gürtel entsteht. Doch bald ist die Bewegung kaum mehr wahrnehmbar und besonders, wenn aus der mittleren Öffnung jede Spur FeK_4Cn_6 weggeputzt wurde, gelingt es manchmal, gerade um das mittlere Loch einen kleinen weissen Fleck zu erhalten. Dann übt aber Fe_2Cl_6 in letzteres gebracht, keinerlei Wirkung aus. Gebe ich aber statt Fe_2Cl_6 einen Tropfen FeK_4Cn_6 in die mittlere Öffnung, so schreitet nach einiger Zeit die Reaction wieder weiter, ohne den geringsten Raum chemischer Unthätigkeit übrig zu lassen.

Selbstverständlich können, wie schon Mills bemerkt,[1] die verschiedensten Reagentien verwendet werden. Nur wenn heftige Gasentwicklung stattfindet, werden die Erscheinungen zu unregelmässig. Besonders schön ist Fe_2Cl_6 und FeK_4Cn_6, leider wird aber kein lang andauernder Endzustand erreicht, indem das entstehende Ferrocyaneisen gar bald über die ganze Fläche diffundirt. In dieser Richtung ist $BaCl_2$ und H_2SO_4 vorzuziehen, doch sind da die betreffenden Reactionen sehr zart und bedeutend schwieriger zu beobachten.

In Folge vorstehender Versuche glaube ich die Überzeugung hegen zu müssen, dass die von Herrn Mills bis jetzt geschilderten Erscheinungen zu ihrer Erklärung keinerlei neuen Hypothese über Fernwirkung u. dgl. bedürfen.

Wien. Physikalisches Institut.

---

[1] Ich versuchte auch die Ausbreitung von Fe_2Cl_6 in $(NH_4)HS$ unter Einwirkung eines Elektromagneten. Das Resultat ist ein negatives, indem keinerlei Ablenkung der Ausbreitungsfigur gesehen wurde. Doch glaube ich, dass bedeutendere magnetische Kräfte dies sicher bewirken würden.

Vorläufige Mittheilung über eine neue Säure der Reihe $C_nH_{2n-4}O_6$.

Von A. Bauer und M. Gröger.

H. Gal und J. Gay-Lussac[1] haben schon vor mehreren Jahren versucht, die Korksäure zum Ausgangspunkt für die Synthese von Oxysäuren zu wählen und befolgten hiebei, im Allgemeinen den Weg, der von Kekulé[2] mit so grossem Erfolge zur Bereitung der Äpfelsäure und Weinsäure aus Bernsteinsäure, eingeschlagen wurde.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Korksäure durch Einführung der Cyangruppe und darauf folgenden Behandlung mit Kalilösung in eine dreibasische, der Tricarballylsäure homologe Säure überzuführen. Die Korksäure wurde zu dem Behufe durch Oxydation der käuflichen Ölsäure mittelst Salpetersäure dargestellt und nach der Methode von Arppe[3] sorgfältig gereinigt. Die Versuche, dieselbe in das Mono- und Dibromsubstitutionsproduct überzuführen, liessen jedoch alsbald Schwierigkeiten erkennen, die auch von den eingangs genannten Forschern angedeutet wurden und darin bestehen, dass beim Erhitzen der das Gemisch von Brom und Säure enthaltenen zugeschmolzenen Röhren auf 170° C., welche Temperatur nothwendig ist, um die Reaction einzuleiten, diese so plötzlich erfolgt, dass durch Zertrümmern eine grosse Anzahl von Röhren, diese Methode quantitativ ganz ungenügende Resultate liefert.

Wir versuchten daher die Darstellung des Mono-Chlorsubstitutionsproductes und erreichten dieses Ziel, indem wir durch

---

[1] Annalen der Chemie. Bd. 155, p. 248.

[2] Annalen der Chemie. Suppl.-Bd. I.

[3] Chemisches Centralblatt. Jahrg. 1865, pag. 209.

geschmolzene Korksäure eine zur Bildung des Chlorproductes unzureichende Menge von Chlorgas leiteten, um die Entstehung höherer Chlorderivate zu hindern. Das unter starker Salzsäureausscheidung entstandene Product wurde mit einer zu völliger Lösung unzureichenden Menge von Äther behandelt und lieferte einen nur 3% Chlor haltenden Rückstand. Durch wiederholte Behandlung des aus der ätherischen Lösung erhaltenen Abdampf-Rückstandes mit, zur vollständigen Lösung ungenügenden Äthermengen, resultirte schliesslich eine ätherische Lösung, welche ein von Korksäure (die in Äther schwieriger löslich ist), nahezu freies Product lieferte, welches auf Grund der vorgenommenen Analyse, als Monochlorkorksäure betrachtet wurde und nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure, in Vacuum, eine syrupartige Flüssigkeit darstellte, die noch eine kleine Menge von Korksäure abschied.

Die Monochlorkorksäure, welche in Äther sehr leicht und in Wasser viel leichter löslich ist als Korksäure, wurde durch sechs Stunden am Rückflusskühler mit einer Cyankaliumlösung und später noch 10 Stunden mit Kalilösung behandelt, wobei starke Ammoniakentwicklung beobachtet wurde. Nach dem Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther erhielt man einen braungefärbten Krystallbrei, welcher vorerst mit Wasser behandelt wurde, um einen schwerer löslichen Theil, welcher wahrscheinlich unveränderte Korksäure war, zu entfernen und die wässerige Lösung mit Blutkohle gekocht, in neutrales Ammonsalz verwandelt, dieses in Bleisalz übergeführt und hieraus mittelst Schwefelwasserstoff, eine in schön glänzenden Kryställchen erschienene Säure abgeschieden, welche, der Analyse unterworfen, folgende Resultate gab:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff........	49·98	49·54
Wasserstoff	7·12	6·42
Sauerstoff.........	—	44·04
		100·00

Diese Zahlen stimmen nahe mit jenen für die Formel

$$C_6H_{11}(COOH)_3$$

berechnet überein und finden eine weitere Bestätigung in dem Resultate der Analyse des neutralen Silbersalzes, welches durch Fällung des neutralen Ammonsalzes mittelst Silbernitrat, als weisser voluminöser und ziemlich beständiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten wurde.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes ergab in 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff........	19·62	C_9 =	20·03
Wasserstoff	2·28	H_{11} =	2·04
Silber............	59·32	Ag_3 =	60·11
Sauerstoff	—	O_1 =	67·82
			100·00

Die Entstehung der in Rede stehenden Säure aus der Korksäure lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.

Korksäure — Monochlorkorksäure

I. $C_6H_{12}(COOH)_2 + Cl_2 = C_6H_{11}Cl(COOH)_2 + HCl$

Monochlorkorksäure — Monocyankorksäure

II. $C_6H_{11}Cl(COOH)_2 + K.CN = C_6H_{11}.CN.(COOH)_2 + KCl$

Monocyankorksäure — Kaliumsalz der neuen Säure

III. $C_6H_{11}CN.(COOH)_2 + 3KHO = C_6H_{11}(COOK)_3 + H^3N + H^2O$

Diese neue Säure gehört in die Classe der dreibasischen, dreiatomigen Säuren und steht, der empirischen Formel ($C_9H_{14}O_6$) nach, zur Korksäure ($C_8H_{14}O_4$) in einer ähnlichen Beziehung, wie die Tricarballylsäure ($C_6H_8O_6$) zu den Säuren von der Zusammensetzung $C_5H_8O_4$ (Brenzweinsäuren). Ihre Oxysäure wäre der Citronensäure homolog.

Wir hoffen, bald in der Lage zu sein, diese Beziehungen durch Darstellung und Studium einer grösseren Menge der neuen Säure näher zu erforschen.

XVI. SITZUNG VOM 17. JUNI 1880.

Herr Dr. L. Fitzinger übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das Comité international de Météorologie (St. Petersburg und London) übersendet die Anzeige, dass dasselbe am 9. August 1880 in Bern zu einer Berathung zusammentreten wird. Die Anzeige enthält zugleich das Programm der zu verhandelnden Gegenstände. Unter denselben befindet sich auch die auf den 6. September d. J. nach Wien einberufene Conferenz für die landwirthschaftliche Meteorologie.

Der Secretär legt zwei Dankschreiben vor: Von Herrn Dr. Aristides Březina, Custos am k. k. Hof-Mineraliencabinet, für die Zuerkennung des A. Freiherr von Baumgartner'schen Preises und von Herrn Dr. Hugo Weidel, Privatdocent und Adjunct am ersten chemischen Laboratorium der Universität in Wien, für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises.

Herr Ingenieur Josef Riedel in Pressburg übersendet ein Exemplar des von ihm nach officiellen Quellen bearbeiteten Werkes: „Der Untergang und Wiederaufbau Szegedins nebst dem Gutachten der auswärtigen Experten über die Theiss-Regulirung".

Das c. M. Herr Prof. Dr. Const. Freih. v. Ettingshausen in Graz übersendet eine Abhandlung „Beiträge zur Erforschung der Phylogenie der Pflanzenarten", zweite Folge, III—VII.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Langer überreicht eine Abhandlung von Herrn Dr. L. Langer, betitelt: „Die Foramina Thebesii im Herzen des Menschen".

Das w. M. Herr Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung, betitelt: „Optische Notizen.“

Das c. M. Herr Prof. Sigm. Exner in Wien spricht über eine anderen Ortes zu veröffentlichende Untersuchung, welche er über die Localisation der Functionen in der Grosshirnrinde des Menschen angestellt hat.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg: Bulletin. Tome XXVI, Nr. 1. Mars 1880. St. Pétersbourg; 4°.

— — Mémoires. Tome XXVI, Nrs. 12—14. St. Pétersbourg, 1879; 4°. — Tome XVII, Nr. 1. St. Pétersbourg, 1879; 4°.

Accademia, R. Virgiliana di Mantova: Atti e Memorie. Mantova, 1879; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. Preussische zu Berlin: Monatsbericht. Januar und Februar 1880. Berlin; 8°.

— — kaiserliche: Repertorium für Meteorologie. Band VI, Heft 2. St. Petersburg, 1879; gr. 4°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XVIII. Jahrgang, Nr. 17. Wien, 1880; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band XCVII. 5—14. Nr. 2309 2318. Kiel, 1880; 4°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1877. II. Heft. — VII. Heft. (I. Abtheilung) X. Heft. — Für das Jahr 1880. VII. Heft (I. Abtheilug). — Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. XVIII. Bd. Wien, 1880; 8°.

— — zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- und historischen Denkmale: Mittheilungen. VI. Band, 2. Heft. Wien, 1880; 4°.

Central-Station, königlich meteorologische im Königreiche Bayern: Beobachtungen. Jahrg. II, Heft 1. 1880. München, gr. 4°. — Übersicht über die Witterungsverhältnisse im Königreiche Bayern während des März und April 1880. Fol.

Central-Observatorium, physikalisches: Annalen. Jahrgang 1878. I. u. II. Theil. St. Petersburg, 1879; Folio.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang IV. Nr. 22—24. Cöthen, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XC, Nr. 22. Paris, 1880; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XLI. Jahrg., Nr. 19 bis 24. Wien, 1880; 4°.

Giessen, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften aus dem Jahre 1878/79. — 17 Stücke 4° u. 8°.

Ingenieur- u. Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. V. Jahrgang, Nr. 19, 20, 22—24. Wien, 1880; 4°.

— — Zeitschrift. XXXII. Jahrg., 4. Heft. Wien, 1880; gr. 4°.

Instituto geográfico y estadistico: Memorias. Tomo II. Madrid, 1878; 4°.

Marburg, Universität: Akademische Schriften pro 1878. — 43 Stücke fol., 4° & 8°.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1880. 5. Heft. Wien, 1880; 8°.

Nature. Vol. XXII. Nr. 554. London, 1880; 4°.

Nuovo Cimento: Terza Serie. Tomo VII. Marzo e Aprile 1878. Pisa; 8°.

Observatory: a monthly Review of Astronomy. Nr. 36—38. London, 1880; 8°.

Osservatorio del Collegio reale Carlo Alberto in Moncalieri: Bullettino meteorologico. Vol. XIV. Nr. 12. Torino, 1879; 4°.

Repertorium für Experimental-Physik, von Dr. Ph. Carl. XVI. Band, 6. Heft. München und Leipzig, 1880; 8°.

„Revue politique et littéraire“ et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger.“ IX° Année, 2° Série. Nr. 50. Paris, 1880; 4°.

Society, the royal geographical: Proceedings and monthly Record of Geography. Vol. II. Nr. 6. June, 1880. London: 8°.

— the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XL. Nr. 6 & 7. April & May 1880. London; 8°.

United States: Eleventh annual Report of Geological and geographical Survey of the territories. 1877. Washington, 1879; 8°.

Universidad central: Memoria de la Biblioteca correspondiente à 1879. Madrid, 1880; 4°.

Verein für Landeskunde für Niederösterreich: Blätter. N. F. XIII. Jahrgang. Nr. 1—12. Wien, 1879; 8°.

— — Topographie von Niederösterreich. II. Band, 3. Heft. Wien, 1879; 4°.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 24. Wien, 1880; 4°.

Optische Notizen.

Von dem w. M. **Viktor v. Lang.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

I.

Schulversuch über die Verzerrung.

Um die Verzerrung zu demonstriren, welche das Bild eines Objectes erleidet, wenn die verschiedenen Punkte des letzteren durch verschiedene Stellen einer Linse abgebildet werden, bediene ich mich seit langer Zeit einer Linse, die ich mir zu solchen Schulversuchen von Derogy in Paris, Quai de l'Horloge, aus weissem Flintglas anfertigen liess. Dieselbe ist planconvex, hat eine Brennweite von 128 cm. und einen Durchmesser von 37 cm.

Als Object wird nun für den angegebenen Zweck ein Papierquadrat von 6·5 cm. Seitenlänge benützt; dasselbe wird von der Seite der Linse durch eine Lampe beleuchtet, deren seitliches Licht durch einen undurchsichtigen Schirm mit passender Öffnung abgehalten ist. Das so beleuchtete Quadrat wird von der Linse auf einer weissen Wand ziemlich scharf abgebildet. Beleuchtet man aber das Quadrat ohne seine Stellung zu ändern, symmetrisch von hinten durch eine nahezu punktförmige Lichtquelle, also etwa durch eine Stearinkerze, so erhält man auf der Wand eine schwarze Figur, die kein Quadrat mit geraden Linien mehr ist, sondern eingebogene Seiten hat; die Einbiegung wird desto stärker, je näher man mit dem Lichte an das Quadrat herangeht.

Der Grund hievon ist leicht einzusehen. Im ersteren Fall wird jeder Punkt des Quadrats durch die ganze Linse abgebildet, im zweiten Falle aber werden nur die Randpunkte des Quadrates

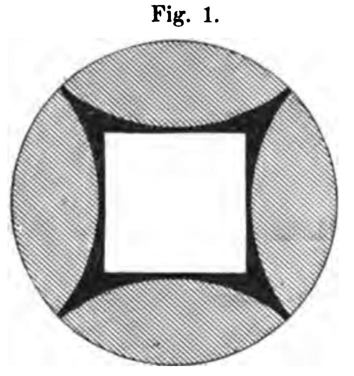


Fig. 1.

durch die Strahlen abgebildet, die daran vorbeigehen. Diese Strahlen treffen aber auf verschiedene Stellen der Linse, welche eben durch den Schatten bestimmt sind, welche das Quadrat auf die Linse wirft.

Man kann gleichzeitig das Papierquadrat von vorn und hinten beleuchten und erhält dann auf dem Schirm die in Fig. 1 dargestellte Erscheinung; auf einem lichten durch die Grösse der Linse gegebenen Felde, erhält man in der Mitte das helle Bild des Quadrates, umgeben von den schwarzen Verlängerungen der Ecken.

Dieser Versuch lässt sich übrigens auch mit viel kleinerer Linse ausführen, nur wird es dann nöthig, auch die Dimension des Papierquadrates kleiner zu nehmen, damit bei der Beleuchtung von hinten der ganze Schatten desselben noch auf die Linse falle.

Ich bemerke noch, dass meine Linse drehbar ist um eine Verticalaxe, die nahezu durch die Hauptpunkte geht. Dies dient um zu zeigen, dass die von der Linse entworfenen Bilder nicht vollkommen ähnlich ihren Objecten sind. Bildet man etwa die Lampe ab, so dürfte, wäre jene Ähnlichkeit vollkommen, ihr Bild seinen Platz nicht ändern, wenn die Linse um die angegebene Axe gedreht wird. Es ändert jedoch seinen Ort ganz merklich. Um bei diesem Versuche ein deutliches Bild der Lampe zu erhalten, muss die Linse vorerst etwa bis auf ein Drittel des Durchmessers abgeblendet werden. Trotzdem wird das Bild bei schiefer Lage der Linse schlecht, ausser man stellt die Blendung in einiger Entfernung vor der Linse auf, natürlich so, dass sie gleichzeitig mit der Linse gedreht wird.

Sonst kann man mit der Linse noch sehr gut die Lage der Brennlinien eines unendlich dünnen Strahlenbündels nachweisen, wenn man die ganze Linse bis auf eine kleine Fläche abblendet. Hiebei ist wieder eine Beleuchtung von einem Punkte aus nöthig, wozu sich das Kalklicht sehr gut eignet, das Licht einer Kerze ist da schon zu schwach.

Lässt man Gas durch eine feine Öffnung ausströmen, so erhält man eine Lichtlinie und kann zeigen, dass man je nach der Richtung in der man das Gas ausströmen lässt, ein deutliches Bild der Flamme in der ersten oder zweiten Brennebene erhält.

Wie man die sphärische Aberration nachweist, wäre wohl ganz überflüssig weiter auszuführen, ebenso was die Wölbung des Bildes betrifft; drei Kerzen, weit von einander aufgestellt, werden auf ebenem Schirm nur dann deutlich abgebildet, wenn sie im Kreise stehen.

II.

Schulversuch über die Brechung an warmer Luft.

Terquem und Trannin beschreiben im Journal de Physique, t. 3 (1874), p. 221, unter dem Titel: „Production du phénomène de mirage“ einen Versuch, der überraschend leicht gelingt. Ich glaube jedoch, dass derselbe eine andere Deutung erfordert. Der Versuch besteht darin, dass man eine horizontale Spalte auf einen Schirm projicirt, hinter der Linse aber eine durch Gas erhitzte Blechtafel in den Gang der Lichtstrahlen bringt. Die untere Hälfte der Lichtstrahlen wird so zu einem zweiten Bilde vereinigt, das auf dem Schirm etwas über dem ersten zu liegen kommt.

Wäre nun dieses zweite Bild durch Reflexionen an der heissen Luftschicht entstanden, so müsste es verkehrt sein; dies ist aber nicht der Fall, wie man leicht erkennt, wenn man die eine Schneide der Spalte mit Zähnen versieht.

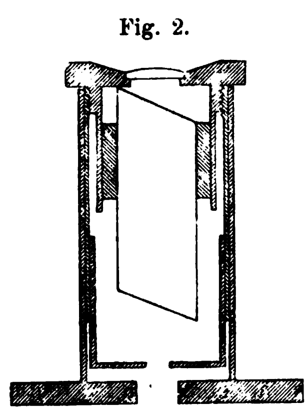
Ich glaube vielmehr, dass die Lichtstrahlen an der heissen Luftschichte gebrochen werden. Da dies eine Brechung vom Einfallslothe gibt, so erhalten hiedurch die Lichtstrahlen in der That eine Ablenkung nach aufwärts. Es erklärt sich so leicht, warum die beiden Bilder immer so nahe aneinander liegen und warum das erhitzte Blech nur wenig zu den Lichtstrahlen geneigt sein darf. Offenbar hat auch auf die Brechung die unregelmässige Vertheilung der Wärme viel weniger störenden Einfluss als auf eine Reflexion, so dass der Versuch leicht gelingt. Derselbe gelingt übrigens nach meiner Erfahrung noch besser, wenn das heisse Blech vor die Linse gestellt wird.

III.

Verbesserte dichroskopische Lupe.

Untersucht man kleine Krystalle mit der dichroskopischen Lupe, so muss man dieselben vorne auf die Lupe kleben; auch bei grösseren Krystallen ist dies meist bequemer, als sie separat zu halten. Da hat nun die dichroskopische Lupe, wie sie bisher verfertigt wurde, den Nachtheil, dass man den Krystall nicht unabhängig von der quadratischen Öffnung, welche zur Begrenzung des Gesichtsfeldes dient. drehen kann. Diese Öffnung wird aber durch die Lupe doppelt gesehen und die beiden Bilder sollten mit einer Kante zusammentreffen, so dass die Seiten der beiden Vierecken immer beziehungsweise parallel und senkrecht zum Hauptschnitte des Kalkspathes bleiben. Dieser Bedingung wird durch die in Fig. 2 gegebene Construction genügt, bei welcher das Viereck, wie leicht ersichtlich, unabhängig von der äusseren Scheibe, auf welche das Krystall geklebt wird, eingestellt werden kann.

Fig. 2.



Die Lupe ist in natürlicher Grösse gezeichnet, die Brennweite der Linse beträgt wegen des Kalkspathes nur 28 mm.; die Seitenlänge der quadratischen Öffnung 2·5 mm.

IV.

Über Cauchy's Dispersionsformel.

Willibald Schmidt[1] behauptet, dass Cauchy's Dispersionsformel die Beobachtungen Fraunhofer's über die Brechungsquotienten von Gläsern nicht genügend darstelle, selbst wenn man drei Glieder derselben beibehält. Schmidt hat nämlich diese und ähnlich gebaute dreigliedrige Formeln unter-

[1] Die Brechung des Lichtes in Gläsern, insbesondere die achromatische und aplanatische Objectivlinse. Leipzig 1874.

sucht, indem er sich der Mühe unterzog, die Constanten dieser Formeln für die einzelnen Glassorten Fraunhofer's nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Indem er annimmt, dass die Brechungsquotienten bis auf die Grösse 0·000049 genau[1] seien, kommt er schliesslich zu folgendem Resultate: „Unter allen binomischen und trinomischen Functionen ist $n = a + bl^{-1} + cl^{-4}$ die einzige, welche die Beobachtungen Fraunhofer's über die Lichtbrechung in Gläsern vollständig genügend ausdrückt, jedoch kann man allerdings einräumen, dass auch Formel $n = a + bl^{-2} + cl^{-8}$ sehr nahe befriedigt."

Die Werthe der Wellenlängen, die Schmidt seiner Rechnung zu Grunde legt, sind die von Angström, Pogg. Ann. Bd. 123 (1864), S. 489, gegebenen. Weitere Untersuchungen hatten jedoch Angström zu anderen Zahlen geführt; diese von ihm als definitiv bezeichneten Werthe finden sich bekanntlich in seinen „Spectre normal du soleil", Upsala 1868, p. 29 und weichen nicht unbeträchtlich von den früheren ab, wie folgende Vergleichung lehrt, worin als Längeneinheit das Mikron ($1 \mu = 0·001$ mm.) angenommen.

	Angström 1864	Definitiv	Diff.
B.....	0·68750	0·68670	0·00080
C.....	65679	65621	58
D.....	58974	589212	53
E.....	52739	526913	48
F.....	48687	486072	80
G.....	43170	430725	98
H.....	39742	39681	61

Die vorstehenden Differenzen sind also viel grösser als 0·00005,[2] bis auf welche Zahl Schmidt die benützten Wellenlängen für richtig hält. Um nun zu sehen, wie weit hiedurch die Schlüsse von W. Schmidt alterirt werden, habe ich eine Rechnung desselben mit den definitiven Werthen Angström's wiederholt. Ich wählte hiezu das Mittel der zwei Beobachtungs-

---

[1] Es ist dies die grösste Abweichung, die in den zwei Beobachtungsreihen Fraunhofer's für Flintglas Nr. 23 vorkommt.

[2] 0·18 Hundert Milliontel Pariser Zoll bei Schmidt.

reihen Fraunhofer's am Flintglas Nr. 23, welches eben den Ausgangspunkt der Arbeit Schmidt's bildet. Dieses Mittel habe ich nach der Cauchy'schen Formel

$$n = a + b\, l^{-2} + c\, l^{-4}$$

mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und nachstehende Werthe der Constanten gefunden:

$$a = 1 \cdot 6090628$$
$$b = 0 \cdot 007663886$$
$$c = 0 \cdot 0002951536$$

Zufolge dieser Constanten erhält man nun folgende Differenzen ($\delta = B - R$) zwischen Beobachtung und Rechnung ausgedrückt in Einheiten der letzten Decimale

	Beobachtet	δ	δ'
B.....	1·6265800	—624	— 618
C.....	6284600	+ 77	+ 9
D.....	6336665	+796	+ 805
E.....	6405195	+237	+ 318
F.....	6467680	—197	— 54
G.....	6588485	—718	—1015
H.....	6696830	+430	+ 556
	$\Sigma\delta^2 =$	1824323	2473431

Die mit δ' bezeichneten Zahlen sind die Differenzen, welche Schmidt bei der entsprechenden Rechnung erhielt; man sieht, dass sie nicht unbeträchtlich grösser sind, als die mit den definitiven Werthen erhaltenen. Wird hiedurch schon die Übereinstimmung mit Cauchy's Formel wesentlich besser, so kommt noch eins zu bedenken. Auf das Resultat der Rechnung sind natürlich die absoluten Werthe der Wellenlängen ganz ohne Einfluss, dagegen ist die Rechnung ungeheuer empfindlich für die relativen Werthe derselben. Wenn man nun auch von den Angström'schen Zahlen annehmen kann, dass sie den absoluten Werthen der Wellenlängen äusserst nahe kommen, so können doch ganz kleine Fehler in der Lage der Linien gegen einander darin vorkommen. Es erscheint daher nicht überflüssig, auch die Angaben anderer Forscher in der angegebenen Richtung zu prüfen, und zu sehen, ob sie nicht noch eine bessere Überein-

stimmung mit der **Cauchy**'schen Formel geben. Ich habe desshalb dieselbe Rechnung auch für die Werthe der Wellenlängen durchgeführt, die von van der **Willigen** [1] und L. **Ditscheiner** [2] gefunden wurden und die sich natürlich von der **Angström**'schen wenig unterscheiden. Es ist nämlich nach diesen Forschern:

	Willigen	Ditscheiner
B.....	0·687132	0·68741
C.....	656557	65623
D.....	589537	58942
E.....	527203	52713
F.....	486400	48622
G.....	431137	43112
H.....	397146	39689

Die Rechnung ergab nun mit den Daten von v. d. **Willigen** folgende Werthe der Constante

$$a = 1{\cdot}6090974$$
$$b = 0{\cdot}007649102$$
$$c = 0{\cdot}0002996808$$

mit denen **Ditscheiner**'s aber

$$a = 1{\cdot}6090376$$
$$b = 0{\cdot}007686834$$
$$c = 0{\cdot}0002933206$$

Mit Hilfe dieser Werthe ergeben sich nun folgende Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung

	Willigen	Ditscheiner
B.....	—623	—385
C.....	+ 52	— 91
D	+798	+730
E.....	+225	+191
F.....	—148	—327
G	—733	—371
H	+427	+256
$\Sigma\, \delta^2 =$	1819784	1035993

[1] Archives du Musée Teyler, Harlem 1868, p. 280.

[2] Sitzb. d. Wien. Akad. Bd. 73 (1871).

Die Übereinstimmung der Beobachtungen mit der Cauchy'schen Formel bleibt also nach Willigen dieselbe wie nach Angström, nach Ditscheiner wird sie jedoch bedeutend besser. Die Summe der Fehlerquadrate ist bei Ditscheiner nur mehr vier Zehntel von der bei Schmidt, und es kommt nur mehr eine einzige bedeutendere Abweichung von der Beobachtung vor. Demzufolge halte ich es auch für möglich, durch eine geringe Änderung der Werthe für die Wellenlängen eine Übereinstimmung zu erzielen, die innerhalb der von Schmidt gezogenen Grenze liegt, und die Verwerfung der Cauchy'schen Formel erscheint mir daher als verfrüht. Es wäre nicht uninteressant mit der Methode der kleinsten Quadrate die Wellenlängen aufzusuchen, welche die kleinsten Differenzen zwischen Fraunhofer's Beobachtungen und Cauchy's Formel ergeben.

Um zu sehen, ob Ditscheiner's Zahlen auch bei anderen Substanzen den Vorrang behaupten, habe ich auch die Beobachtungen Fraunhofer's am destillirten Wasser der gleichen Rechnung unterworfen. Fraunhofer gibt auch hier zwei Beobachtungsreihen, deren Mittel nach Cauchy's Formel berechnet wurde.

Diese zwei Beobachtungsreihen sind:

	I	II	Mittel
B.....	1·330935	1·330977	1·3309650
C.....	331712	331709	2217105
D.....	333577	333577	3335770
E.....	335851	335849	3358500
F.....	337818	337788	3378030
G.....	341293	341261	3412770
H.....	344177	344162	3441695

Die Rechnung gab nun für die Werthe der Constanten

	Angström	Willigen	Ditscheiner
a	1·3236904	1·3236960	1·3236812
b.....	0·003572097	0·003571886	0·003580927
—*c*.....	0·00005543751	0·00005477799	0·00005631870

und für die Differenzen gegen die Beobachtung

	Angström	Willigen	Ditscheiner
B	—602	—594	—512
C	+238	—232	—176
D	+574	+583	+551
E	+127	+120	+110
F	—133	—121	—176
G	—494	—498	—402
H	+291	+291	+251
$\Sigma \delta^2 =$	1111059	1108275	864402

In der That geben also auch hier die Ditscheiner'schen Zahlen die beste Übereinstimmung.

Über elektrische Ringfiguren und deren Formveränderung durch den Magnet.

Von **Edmund Reitlinger** und **Friedrich Wächter.**

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1880.)

Das verschiedenartige Verhalten des bei der elektrischen Entladung auftretenden Büschel- und Glimmlichtes gegenüber dem Magnete ist bisher nur durch directe Beobachtung der Lichterscheinung selbst studirt worden. Bei der Wichtigkeit dieses Gegenstandes für die Theorie der Elektricität und in Anbetracht des Umstandes, dass noch keineswegs aufgeklärt ist, wesshalb das Glimmlicht anderen Gesetzen gehorcht, als das Büschellicht, schien eine weitere Verfolgung dieses Forschungsgebietes von grossem Interesse zu sein.

Unsere Absicht ging zunächst darauf hin, zu untersuchen, inwieweit jene Vorgänge, welche bei Einwirkung des Magnetes auf die elektrische Gasentladung statthaben, mit dem Wesen der positiven und negativen Entladung in Beziehung stehen.

Bekanntlich ist bisher die elektropolare Differenz vorzüglich an den elektrischen Figuren studirt worden. Eine magnetische Veränderung derselben versprach den Vortheil, die Einwirkung in einer dauernden Fixirung vor sich zu haben, abgesehen davon, dass man auch hoffen durfte, damit einen neuen Einblick in das Wesen dieser Erscheinungen selbst zu gewinnen.

Am nächsten lag es, in dieser Richtung die Einwirkung des Magnetes auf Lichtenberg'sche Figuren zu untersuchen, denn bei diesen waren die positiven und negativen Bestandtheile der elektrischen Entladung durch das Villarsy'sche Gemenge sehr leicht zu erkennen. Auf den von rothen, elektrisirten Mennigetheilchen bedeckten Stellen der Harzplatte musste negative, auf den von gelben Schwefeltheilchen bedeckten Stellen positive Entladung stattgefunden haben. Hätte man daher eine unter dem

Einflusse des Magnetes erzeugte Lichtenberg'sche Figur in ihrer Form verändert gefunden, so würde man aus der Lagerung der verschieden gefärbten Schwefel- und Mennigetheilchen nicht nur erfahren haben, in welcher Weise der Magnet auf die elektrische Entladung überhaupt, sondern auch in welcher Weise er auf deren positive und negative Bestandtheile einwirke. Einige zu diesem Zwecke angestellte Vorversuche ergaben jedoch selbst bei Anwendung sehr starker magnetischer Kräfte keine unzweideutige Formveränderung der Lichtenberg'schen Figuren und bisher konnte nicht eruirt werden, ob eine solche überhaupt und unter welchen Bedingungen entstehe.

Man musste daher trachten, sich ein anderes Mittel zur Fixirung der Einwirkung des Magnetes auf die elektrische Entladung zu verschaffen. Ein solches konnten möglicherweise die zuerst von Priestley beobachteten elektrischen Ringfiguren sein.

Dieselben werden bekanntlich dadurch gebildet, dass ein elektrischer Funke von einer feinen Metallspitze auf eine polirte Metallfläche überschlägt. Es entstehen dann auf der Platte im Allgemeinen kreisförmige Farbenringe. Bei entsprechender Anordnung des Experimentes, insbesondere bei Anwendung des Inductionsfunkens, sind diese Figuren verschieden, je nachdem die Platte positiv oder negativ elektrisch ist.

Nachdem wir uns mit der Herstellung dieser Figuren vertraut gemacht hatten, versuchten wir dieselben auch unter gleichzeitiger Einwirkung des Magnetes zu erzeugen und in der That gelang es nach wenigen Versuchen, eine sehr deutlich erkennbare Formveränderung derselben zu erhalten, wie wir dies der kaiserlichen Akademie am 19. Februar l. J. angezeigt haben.

Aus den vollkommen kreisrunden Ringen waren nämlich durch Einfluss des Magnetes eiförmige Figuren entstanden, welche um so mehr in die Länge gezogen erschienen, je stärker die angewandten magnetischen Kräfte waren. Die genauere Beschreibung dieser Versuche wird in einem nachfolgenden Abschnitte gegeben werden.

Es zeigte sich jedoch nun in der Auslegung dieser Figuren eine andere Schwierigkeit. Während nämlich, wie schon erwähnt, bei den Lichtenberg'schen Figuren durch die rothen und gelben Mennige- und Schwefeltheilchen die Spuren der negativen

und positiven Entladung sich deutlich unterscheiden lassen, standen wir hier einem Räthsel gegenüber, da weder die Entstehungsursache, noch viel weniger aber der Antheil der positiven und negativen Entladung an der Bildung der Priestley'schen Ringfiguren bekannt war.

Es ergab sich daher zunächst als unsere Aufgabe, womöglich die Bildungsgesetze und Artunterschiede der elektrischen Ringfiguren zu erforschen.

Durch eingehendes und sorgfältiges Studium dieses Gegenstandes sind wir nun in der That zu einer näheren Einsicht über die Entstehung derselben gelangt und werden wir unsere diesbezüglichen Versuche jenen über die Formveränderung der Ringfiguren voranschicken.

1. Historische Übersicht.

Im Jahre 1767 beobachtete Priestley[1] zuerst, dass durch Entladung einer Leidnerbatterie von beiläufig 40 Quadratfuss belegten Glases auf dem entladenden Messingknopfe ein runder Fleck, umgeben von einem schwarzen, abwischbaren Saume entstanden sei. Dieselbe Erscheinung konnte auf verschiedenen Metallen mit geringen Modificationen erhalten werden. Im nächstfolgenden Jahre beobachtete Priestley[2] ausser dem runden, Spuren von Schmelzung zeigenden Flecke auch noch Ringe in allen prismatischen Farben. Eine Verschiedenheit derselben, je nachdem die Platte mit der äusseren oder innern Belegung der stets in gleicher Weise geladenen Batterie verbunden war, wurde nicht wahrgenommen.

Van Marum[3] versuchte 1798 vergebens die Priestley-schen Ringe zu erhalten und glaubte, dass seine Batterie von 225 Quadratfuss Belegung dafür zu gross sei.

Nobili[4] stellte die Ringe 1827 dar, erhielt jedoch mit einer kleineren Batterie von 14 Quadratfuss Belegung keine schwarzen Staubkreise, sondern nur farbige Ringe.

---

[1] The History and present state of Electricity. London 1767, p. 659.

[2] Phil. trans. F. 1768, 12, 510.

[3] Beschreibung einer grossen Electrisirmaschine. Zweite Fortsetzung 1798, 59.

[4] Memorie ed osservazioni. Firenze 1834, 1. Bd. 50.

Matteucci[1] erzeugte 1843 die Ringe ohne Condensation durch den einfachen Funken der Reibungselektrisirmaschine. Er experimentirte in Luft, Kohlensäure und Stickstoff, mit und ohne Verdünnung und fand keinen Unterschied zwischen positiven und negativen Figuren.

Grove[2] stellte 1852 die Figuren zuerst in verdünnten Gasen mittelst des Inductionsfunkens dar und fand, dass in einem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff bei etwa 12 Mm. Quecksilberdruck die bei positiv elektrisirter Platte entstehende Oxydfigur bei entgegengesetzter Schliessung des Inductionsstromes theilweise oder gänzlich reducirt werde.

Riess[3] endlich lehrte 1861 die Herstellung deutlich als positiv und negativ unterscheidbarer Figuren mittelst des Entladungsfunkens der Leidnerflasche zu bewirken und studirte die durch den Funken des Inductionsapparates sich bildenden Figuren in viel eingehenderer Weise, als dies bis dahin geschehen war. Ebenso gab er auch eine umfassende Zusammenstellung der damaligen Literatur über diesen Gegenstand.

J. Peterin[4] brachte schliesslich 1870 elektrische Ringfiguren auch mit Hilfe der Holtz'schen Influenzmaschine hervor und gab Abbildungen derselben.

2. Bisherige Theorien der Ringfiguren.

Priestley sprach, zur Erklärung seiner oberwähnten Versuche, die Vermuthung aus, dass sich die Elektricität bei ihrer Entladung durch die Luft in hohlen, concentrischen Cylindern fortpflanze und dass, durch die beim Auftreffen des Funkens auf die Metallfläche entstehende Hitze eine oberflächliche Schmelzung und Oxydation hervorgebracht werde. Die dabei auftretenden Farben werden durch das optische Verhalten dünner Blättchen erklärt.

Nobili sprach ebenfalls die Ansicht aus, dass die Hitze des Funkens die Priestley'schen Ringfiguren erzeuge und hebt hervor, dass dieselben daher eine andere Entstehungsursache

---

[1] Compt. rend. 16, 850.

[2] Phil. trans. F. 1852, 87.

[3] Abhandlungen der Berliner Akad. d. Wissenschaften, 1861.

[4] Sitzungsber. d. k. Akademie. Wien 1870. 62, II. Abth., 679.

haben, als die von ihm durch elektrolytische Processe dargestellten Figuren.

Auch Grove sah in den elektrischen Ringen eine Oxydationswirkung. Ursache der Oxydation war ihm aber nicht die Hitze, sondern die elektrochemische Polarität der Gase. Diese suchte er durch das Studium der Ringe zu constatiren und experimentirte daher nicht nur, wie schon Matteucci, in verdünnter Luft, sondern wandte Gasgemenge von Luft und Wasserstoffgas, und von Sauerstoff und Wasserstoffgas in bestimmten, mannigfach variirten Volumverhältnissen an. Wurde in einem solchen verdünnten Gasgemenge auf einer positiven Silberplatte die Ringfigur erzeugt, so glaubte Grove zwischen dem grünlichen Flecke im Centrum und den farbigen äusseren Ringen einen hellen Ring von polirtem Silber wahrzunehmen. Während er nun die früher erwähnte Erscheinung der Oxydation und Reduction vermöge elektrochemischer Polarität der Gase erklärt, meint er für diesen hellen Zwischenring (Riess nennt ihn den blanken Gürtel) einer speciellen Hypothese zu bedürfen. Er nimmt diesbezüglich an, dass der elektrische Strom nicht allein von der Spitze der Nadel zur Metallfläche übergehe, sondern auch von den Seitenflächen derselben und dass die Theilströme, welche verschieden lange Wege zurücklegen, einander durch Interferenz so verändern, dass sie theils oxydirend, theils reducirend wirken.

Riess hat diese Ansicht widerlegt und auch Gründe angeführt, welche ihm dagegen zu sprechen scheinen, dass die Ringfiguren durch die Hitze des Funkens allein, ohne gleichzeitigen anderen Einfluss entstehen sollten. Er sieht zwar die Ursache der Färbung auch in der Oxydation des Metalls durch die Einwirkung des umgebenden Sauerstoffs der Luft, erklärt aber die Entstehung der abwechselnden Folge der Ringe durch das Zusammenwirken zweier ozonisirter Luftströme. Der eine derselben soll von der Spitze kegelförmig zur Platte übergehen, der andere, von dem Centrum der Figur aus, sich horizontal der Platte entlang bewegen. Es entstünde demnach die centrale, dunkle Scheibe der Ringfigur durch den horizotalen Luftstrom und die von oben auffallenden Ströme, der blanke Gürtel durch den horizontalen, seines Ozons bereits beraubten Strom und der oxydirte Saum wiederum durch die schiefen Luftströme. Die Annahme einer

elektropolaren Lagerung der Gastheilchen wird ebenfalls beibehalten.

3. Bildungsgesetze und Artunterschiede der Ringfiguren.

Die von uns zum Zwecke des Studiums der elektrischen Ringfiguren angestellten und mannigfach variirten Versuche einzeln zu beschreiben, würde, der grossen Zahl derselben wegen, einerseits zu umständlich, dann aber auch zu wenig übersichtlich sein. Es sei nur im Allgemeinen bemerkt, dass wir die Ringfiguren unter den verschiedensten Umständen dargestellt, die Versuche häufig wiederholt und die uns nöthig erschienenen Messungen mit thunlichster Genauigkeit ausgeführt haben.

Es zeigte sich dabei zunächst, dass die Ausbildung, Grösse und Structur derselben von folgenden Umständen abhängig ist: 1. von der Zahl der die Figur bildenden Funken, respective von der Zeit der Einwirkung bei gleichmässiger Unterbrechung des Inductoriums; 2. von der Intensität der überschlagenden Funken; 3. von der gegenseitigen Entfernung von Spitze und Platte; 4. von dem Materiale der Platte; 5. von dem Materiale der Spitze; 6. von der Natur des Gases, in welchem die Entladung stattfindet; 7. von der Dichte des Gases; 8. von der Art des den elektrischen Funken liefernden Apparates, nämlich ob Reibungselektrisirmaschine, Leidnerflasche, Influenzmaschine oder Inductionsapparat.

Die sämmtlichen von uns unter diesen verschiedenen Bedingungen beobachteten Erscheinungen lassen sich klar zusammenfassen, wenn wir von den schliesslich gewonnenen Resultaten ausgehend, eine summarische Übersicht unserer Versuchsergebnisse vorlegen.

Unserer Erfahrung gemäss setzen sich die elektrischen Ringfiguren aus den nachbenannten vier Formelementen zusammen:

a) Die centrale Aufreissungsscheibe, in ihrer Grösse nahezu übereinstimmend mit der von Riess beobachteten „dunklen Scheibe“.

b) Die farbigen Oxydringe, identisch mit den von Riess als „blanker Ringgürtel“ und „matter Saum“ bezeichneten Theilen.

c) Die metallisch blanke Scheibe der negativen Figur.

d) Die von dem Metalle der Spitze herrührenden Condensations- und Aufstreuungsringe; letztere wahrscheinlich identisch mit dem von Priestley beschriebenen „circle of black dust“.

Es sollen diese vier Formelemente nun der Reihe nach behandelt werden.

a) Die centrale Aufreissungsscheibe.

Lässt man in freier Luft den Funken eines Inductionsapparates längere Zeit zwischen einer Metallspitze und einer polirten Metallplatte überschlagen, so entsteht, wenn die Platte als positiver Pol diente, auf derselben eine kreisförmige Figur im Durchmesser von etwa 5 bis 15 Mm. Das Centrum derselben wird durch ein grauschwarzes Scheibchen gebildet, welches von einem schmalen, lichter gefärbten Ringe umgeben ist; hierauf folgt ein breiter, gewöhnlich stahlblau gefärbter Ring und schliesslich ein matter, verwaschener Saum (Fig. 4, 8 und 9).

Betrachtet man die centrale Scheibe mittelst des Mikroskops, so zeigt sich, dass die Oberfläche der Metallplatte an dieser Stelle vielfach aufgerissen und sehr stark oxydirt ist; auch liegen einzelne Partikel oxydirten Metalles daselbst und sind, je nach dem Metalle der Platte und dem Grade der Oxydation, sehr verschiedenartige Farben sichtbar.

Durch Abreiben der Platte mit Kreidepulver lassen sich die farbigen Ringe leicht entfernen; dagegen bleibt in der Mitte, entsprechend dem grauschwarzen Scheibchen, eine tiefergehende Modification der Oberfläche, von dem Aussehen, als ob daselbst äussert viele feine Nadelstiche sich befänden (Fig. 1).

Diesen mittleren, nicht durch Oxydation entstandenen Theil der Figur nennen wir die centrale Aufreissungsscheibe.

Figuren, welche nur aus diesem Formelemente bestehen, werden am einfachsten erhalten, wenn man Metallplatte und Spitze in eine isolirende, sauerstofffreie Flüssigkeit, zum Beispiel Terpentinöl, bringt; dadurch wird die Bildung von Oxydringen verhindert und man erhält die Aufreissung allein. Bei unserem

grossen, von Ruhmkorff bezogenen und äusserst symmetrisch construirten Inductionsapparate[1] wurde unter Terpentinöl die Aufreissung der Platte, sowohl wenn dieselbe als positiver, als auch wenn sie als negativer Pol diente, erhalten, jedoch in letzterem Falle in geringerem Masse.

In freier Luft erhält man Aufreissungsscheiben ohne gleichzeitige Oxydation nur auf Platinplatten. Den Durchmesser der centralen Aufreissungsscheibe, wie wir sie mit und ohne Oxydation erzeugten, fanden wir zwischen 0·5—4 Mm.

Die Aufreissung des Metalles ist als eine ausschliessliche Wirkung der positiv elektrischen Ausströmung zu betrachten und daher nur an jener Metallplatte oder Kugel bemerkbar, welche als Austrittsstelle der positiven Elektricität dient. Dies beweisen folgende Versuche.

Verbindet man die beiden Kugeln des allgemeinen Entladers mit den Polen der secundären Spirale eines Inductionsapparates, schaltet jedoch zwischen der einen Kugel und dem Pole ein Funkenmikrometer ein, so wird man es leicht durch Regulirung desselben dahin bringen, dass nach längerem (etwa 20—25 Minuten) Überschlagen von kräftigen Funken und nachherigem Abreiben die negativ elektrisirte Kugel wieder vollkommen blank erscheint, während die positiv elektrisirte Kugel eine Zerreissung ihrer Oberfläche erkennen lässt. Dasselbe erhält man, wenn der Funke zwischen einer Spitze und Kugel, oder Spitze und Platte überschlagen gelassen wurde.

Auch ohne Einschaltung eines Funkenmikrometers kann nachgewiesen werden, dass die Aufreissung der Metalloberfläche an die Ausströmung der positiven Elektricität gebunden ist; man muss zu dem Zwecke nur die Entfernung der beiden Kugeln oder der Platte und Spitze entsprechend gross nehmen; etwa 12 bis 20 Mm., je nach der Stärke des inducirenden Stromes. Jedesmal wird man ausschliesslich dort, wo die positive Figur sich gebildet hatte, die Aufreissung wahrnehmen.

---

[1] Die Rolle desselben ist 48 Ctm. lang und hat einen Durchmesser von 21 Ctm.; der Apparat ist mit einem Foucault'schen Interruptor versehen und besitzt über 20 Ctm. Schlagweite.

Ebenso, wie durch den Inductionsfunken, kann man auch durch die Entladungsschläge einer Leidnerbatterie Aufreissung der Metalloberfläche bewirken, doch zeigen dabei stets beide Kugeln, zwischen welchen der Funken überschlug, die Aufreissung, welcher Umstand durch die Alternirung der Entladung bewirkt wird. Diese Alternirung kann jedoch durch Einschaltung grösserer Widerstände soweit beseitigt werden, dass man die Aufreissung an der positiven Kugel stärker, als an der negativen erhält. Dem entspricht die Beobachtung von Riess, dass bei einem seiner Versuche, als die äussere Kugel des Entladers mit der äusseren Belegung der Flasche durch einen dünnen $3^1/_2$ Fuss langen Platindraht verbunden war, die positive Kugel nicht wieder völlig gereinigt werden konnte. Riess erblickte hierin eine verschiedene Tiefe der zweierlei Figuren.

Auch die Influenzmaschine ergibt die Erscheinung der Aufreissung; ebenso die Reibungselektrisirmaschine, doch ist die Erscheinung in den verschiedenen Fällen nicht gleich schnell und leicht sichtbar.

Die Aufreissung findet bei verschiedenen Metallen leichter oder schwieriger statt. Am besten auf galvanisch versilberten Kupferplatten, dann auf Platten von reinem Silber, Kupfer, Messing, Eisen, Zink; am schwierigsten auf Platin. Das Material der Metallspitzen dagegen ist ohne Einfluss.

Bei genauer Untersuchung der centralen Aufreissungsscheibe fanden wir, dass die Grösse derselben unabhängig von dem Luftdrucke ist, unter welchem sie erzeugt wird. Dies lassen folgende Versuche erkennen.

Es wurde unser grosser Ruhmkorff-Apparat durch den Strom dreier Bunsen'scher Elemente inducirt, dabei mittelst einer in den primären Strom eingeschalteten Tangentenbussole die Constanz der Batterie controlirt und der Foucault'sche Interruptor in gleichmässigem Gange erhalten. Der positive Pol der secundären Spirale wurde mit der Platte, der negative mit der Spitze verbunden. Der Druck der Luft wurde von 10 Mm. bis 3000 Mm. variirt. Die Einwirkungsdauer war fünf Minuten. Versuchsreihe 1 wurde auf einer Kupferplatte, Versuchsreihe 2 der grösseren Empfindlichkeit wegen auf einer galvanisch versilberten Kupferplatte ausgeführt.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.	
Distanz 3 Mm.		Distanz 5 Mm.	
Druck	Durchmesser	Druck	Durchmesser
3 Atm.	2·0 Mm.	750 Mm.	2·5 Mm.
2	1·7	375	2·3
1½	1·8	200	2·5
{1	2·1	100	3·5
{1	1·7	50	2·6
½	1·5	20	2·9
300 Mm.	1·5 Mm.	10	2·8
200	1·6		

Unterhalb 10 Mm., wo nur mehr ausschliesslich Gasentladung eintritt, werden keine Aufreissungsscheiben erhalten.

In der ersten Versuchsreihe war der Durchmesser der Aufreissungsscheibe im Mittel 1·75 Mm. Während also der Druck von 3000 Mm. bis 200 Mm. variirte, betrugen die grössten Abweichungen von dem angegebenen Mittel nur 0·25 Mm. und auch in der zweitem Versuchsreihe waren die Abweichungen von dem mittleren Durchmesser 2·73 Mm. so gering, dass im Vergleiche zu den Veränderungen des Druckes von 750 Mm. bis 10 Mm. die Unabhängigkeit des Durchmessers vom Drucke bestätigt wird.

Die erste Versuchsreihe wurde bei 3 Mm., die zweite bei 5 Mm. Distanz erhalten. Als wir den Einfluss der Spitzendistanz auf den Scheibendurchmesser untersuchten, fanden wir, dass die Verschiedenheit dieser beiden Entfernungen ausreicht, um den Unterschied der beiden angeführten Mittelwerthe vollkommen zu erklären. Man muss daher die Unabhängigkeit des Durchmessers der Aufreissungsscheiben von dem Luftdrucke durch obige zwei Versuchsreihen als nachgewiesen erachten.

Um den vorstehend erwähnten Einfluss der Spitzendistanz auf die Grösse der Scheibendurchmesser genau zu ermitteln, stellten wir folgende Versuche an. Es wurde wie oben der grosse Ruhmkorff verwendet, und als Spitze diente eine feine englische Nähnadel. Um die Entfernung der Spitze von der Platte genau bestimmen zu können, war an der Nadel eine Marke angebracht, auf welche ein Mikroskop mit Mikrometertheilung eingestellt wurde. Durch eine an dem Gestelle angebrachte Schraubenvorrichtung konnte die Nadel gehoben und gesenkt werden und

dadurch war es möglich, die Entfernung derselben von der Platte bis auf äusserst geringe Bruchtheile von Millimetern genau zu bemessen. Der Durchmesser der erzeugten Aufreissungsscheibe wurde dann ebenfalls mittelst Mikroskop und Mikrometertheilung bei 40-facher Vergrösserung bestimmt. Die Einwirkungsdauer des elektrischen Funkens war dabei genau fünf Minuten; der Druck der umgebenden Luft = 1 Atm. Ferner wurde der primäre Strom, wie erwähnt, durch die Ablenkung einer Tangentenbussole controlirt. Es ergaben sich folgende Zahlen:

1. Versuchsreihe.			2. Versuchsreihe.		
Distanz	Ablenkung	Durchmesser	Distanz	Ablenkung	Durchmesser
1 Mm.	12°	1·3 Mm.	1 Mm.	8°	1·01 Mm.
2	11	1·5	2	8	1·15
3	10	1·64	3	8	1·37
4	10	1·7	5	8	2·20
5	10	2·0	10	8	1·76
6	10	2·2	15	8	0·71

Diese numerischen Daten lehren, dass unter den angegebenen Verhältnissen sich der Scheibendurchmesser stetig vergrössert bei successiver Entfernung der Spitze von 1 bis etwa 6 Mm., dagegen bei grösserer Distanz wieder rasch abnimmt. Die Messung der Kreise kann bei ihrer scharfen, genau kreisförmigen Begrenzung ziemlich exact ausgeführt werden.

Wesentlich für die angeführten Messungen war auch noch festzustellen, welchen Einfluss die Stromdauer auf die Grösse der Aufreissungsscheiben nimmt. Es zeigte sich, dass bei Einwirkung des Inductionsfunkens successive von 1 bis 5 Minuten dieselbe stetig zunehme; bei längerem, 6 bis 15 Minuten währendem Funkenspiele war eine kaum merkbare Zunahme, bei 15 bis 30 Minuten gar keine Veränderung mehr zu bemerken. Bei verschiedenen Distanzen jedoch waren die in gleichen Zeiten entstehenden Scheiben stets verschieden gross, entsprechend den früheren Angaben.

Die oben nachgewiesene Unabhängigkeit des Durchmessers der Aufreissungsscheibe von dem Drucke des Gases, in welchem sie erzeugt wird, entspricht unserer Auffassung von dem Wesen derselben.



Wir betrachten die centrale Aufreissungsscheibe nämlich als die Wirkung jenes Theiles des unter dem Einflusse der Spitze auf der Platte sich herstellenden Potentials, innerhalb dessen die positiv elektrische Spannung hoch genug ist, um eine Aufreissung der Oberfläche bewirken zu können.

Priestley, Nobili und Riess bemerkten bereits eine Schmelzung, Zerreissung und Auflockerung in der Mitte der Figur; sie erblickten aber hierin sämmtlich nur eine Wirkung, welche der elektrische Strom, „gleichgiltig von welcher Richtung“, beim Übertritte aus einer Metallmasse in Luft ausübt. Riess erläutert dies näher dahin, dass die Intermittenz schon im Metalle selbst beginnt und demzufolge der intermittirende Strom das Metall erhitzt, zerreisst, zerschmilzt, wie er es in einem dünnen Drahte thut, den er durchströmt.

Wir dagegen haben, wie auseinandergesetzt, nachgewiesen, dass die Aufreissung in der Mitte der Figur (die Aufreissungsscheibe) eine specielle Wirkung der positiven Entladung aus Metall in Luft ist und an das positive elektrische Potential gebunden ist.

Schliesslich sei noch eines Umstandes erwähnt. Von einer vollständigen Aufreissungsscheibe kann eigentlich nur bei solchen Figuren gesprochen werden, welche unter einem Drucke der Luft von $1^1/_2$ Atmosphäre und höher entstanden sind. Aufreissungsscheiben, die bei gewöhnlichem Barometerstande erzeugt wurden, zeigen dagegen in der Mitte einen kleinen, etwa 0·2 Mm. betragenden kreisrunden blanken Punkt, welcher sich, je niedriger der Luftdruck wird, immer mehr vergrössert, so dass schliesslich bei 10 Mm. Druck aus der centralen Aufreissungsscheibe ein Aufreissungsring wird (Fig. 2).

Diese Erscheinung ist der alternirenden Entladung zuzuschreiben, wie das in den nachfolgenden Abschnitten noch behandelt werden wird. Die Alternirung lässt sich nämlich aus einem sehr einfachen Grunde nicht vollständig eliminiren. Um einseitige Entladung (oder bei der Elektrolyse gesonderte Abscheidung der Jonen) bei dem Strome des Inductionsapparates zu erhalten, muss bekanntlich eine entsprechend lange Funkenstrecke eingeschaltet werden. Macht man das Gleiche bei Erzeugung von Aufreissungs-

scheiben, so wird der Funke dadurch so geschwächt, dass überhaupt keine Aufreissung mehr eintritt. Man ist daher genöthigt, entweder gar keine, oder eine geringere Funkenstrecke einzuschalten, als zur Erzielung vollkommen einseitiger Entladung erforderlich ist. Durch die Alternirung ist aber die Entstehung des blanken Punktes bedingt, wie dies in dem zweitfolgenden Abschnitte dargelegt werden soll.

b) Die farbigen Ringe.

Die concentrischen farbigen Ringe der Grove'schen Figuren sind ebenso, wie die centrale Aufreissungsscheibe, an die positive Entladung gebunden. Die Bedingung zu ihrem Entstehen ist das Vorhandensein von Sauerstoff; es sind daher Oxydschichten und die Farben, welche sie auf verschiedenen Metallen annehmen, entsprechen den bekannten Anlauffarben derselben. Wenn man aber bisher voraussetzte, dass es der freie Sauerstoff der Luft sei, welcher die Oxydation bewirke, so lehrten uns die folgenden Versuche, dass die Oxydation zu einem grossen Theile, vielleicht sogar ausschliesslich, von der Zersetzung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes herrühre.

Wir erzeugten nämlich auf positiv elektrischer Platte, sowohl in Luft, welche durch Schwefelsäure und wasserfreie Phosphorsäure möglichst sorgfältig getrocknet war, als auch, zum Gegenversuch, in mit Wasserdampf gesättigter Luft Figuren. In beiden Fällen bildete sich ein innerer stahlblauer Ring und um denselben ein rothbrauner matter Saum; die Durchmesser der Ringe waren jedoch im ersten Falle (Fig. 7) 4 und 6 Mm.; im letzteren Falle 11 und 29 Mm. (Fig. 9) unter sonst gleichen Umständen. Ausserdem sind die in feuchter Luft entstandenen Ringe intensiver gefärbtund bilden sich trotz der grösseren Ausdehnung viel schneller. (Fig. 8 ist in freier Luft gebildet.)

Die Oxydirung ist eine von dem Mittelpunkte der Figur nach Aussen stetig abnehmende; ein blanker Gürtel, d. h. ein Ring unoxydirter Metalloberfläche, den Grove und Riess zu beobachten glaubten, ist nicht vorhanden. Diese Annahme beruht auf einer, allerdings sehr leicht möglichen Täuschung, da der bezügliche etwas breitere Oxydring durch seinen metallischen

Glanz wie blank erscheint. Es lässt sich dies sehr einfach nachweisen. Bläst man nämlich bei kleiner Distanz von Spitze und Platte und kräftig erregtem Inductionsstrome während der Entladung auf den Funken, so trennt sich bekanntlich der hellleuchtende, das Metallspectrum und zugleich die centrale Aufreissungsscheibe hervorrufende Funken von der umhüllenden Aureole, indem letztere sehr stark, ersterer dagegen viel weniger aus seiner Bahn abgelenkt wird. Zugleich entsteht eine weit hinausgetriebene pfauenschweifähnliche Figur (Fig. 3). In der Mitte ist dieselbe anfänglich rothbraun, wie der äussere Saum, wird aber nach längerer Einwirkung daselbst stahlblau und metallisch glänzend, wie der blanke Gürtel, während ringsum sich inzwischen ein rothbrauner Saum ausgebildet hat.

Fast genau dieselbe Figur in denselben Farben lässt sich auch erzeugen, indem man mit der Oxydationsflamme eines Löthrohres auf eine blanke Metallfläche bläst. Es tritt auch hier zuerst die rothbraune und nur bei stärkerer Oxydirung die stahlblaue Färbung ein.

Noch deutlicher lässt sich dies auf folgende Art zeigen. Wird bei etwa 0·5 Mm. Quecksilberdruck, in nicht vorher getrockneter Luft eine positive Ringfigur erzeugt, wobei durch Einschaltung eines Funkenmikrometers die alternirende Entladung möglichst ausgeschlossen wird, so erhält man Figuren, bei welchen die centrale Scheibe fehlt und daher der sogenannte blanke Gürtel in eine Scheibe übergegangen ist, umgeben von dem matten Saume.

Genau die gleichen Figuren erhält man aber auch, wenn eine polirte Metallfläche (am besten Kupferplatte) über einem mit rother, rauchender Salpetersäure erfüllten Gefässe einige Secunden lang gehalten wird. Auch hier entsteht zuerst die rothbraune Färbung und erst bei stärkerer Oxydation die innere stahlblaue Scheibe. Die auf letztere Art erhaltenen Oxydfiguren sind den durch die Elektricität gebildeten Figuren so vollkommen ähnlich, dass sie gar nicht voneinander unterschieden werden können.

Es steht daher ausser allem Zweifel, dass der zuerst von Grove beobachtete sogenannte „blanke Gürtel“ nicht unveränderte oder weniger als der äussere Saum oxydirte, sondern im Gegentheil stärker oxydirte Metallfläche ist. Damit fallen aber

auch die von Grove und Riess zur Erklärung desselben aufgestellten Theorien.

Bezüglich des Einflusses äusserer Umstände auf die Bildung der farbigen Ringe mag noch Folgendes erwähnt werden. Dieselben entstehen am leichtesten auf Silber und Kupfer, dann auf Messing, Eisen, Zink, gar nicht auf Platin. Das Material der Spitzen ist ohne Einfluss auf die Entstehung derselben. Bei Einschaltung einer Leidnerflasche in den Inductionsstrom erhält man nahezu gar keine Oxydringe. In trockenem, reinem Sauerstoffgase sind dieselben ebensowenig entwickelt wie in trockener Luft. In feuchter Luft vergrössern sich die Durchmesser der Ringe umsomehr, je länger die Einwirkung des Funkens dauert.

Ebenso hat die Dichte des Gases einen sehr wesentlichen Einfluss auf die Ausbildung der farbigen Ringe. Während nämlich bei Drucken von 1 bis 6 Atmosphären und bei geringeren Drucken als 3 Mm. nur der innere stahlblaue und der äussere matte Ring entstehen, treten in den dazwischenliegenden Verdünnungen mehrfache und viel schärfer begrenzte Ringe auf (Fig. 4—6). Je nachdem man dieselben in auffallendem oder reflectirtem Lichte betrachtet, kann man verschieden viele Ringe unterscheiden.

So erhielten wir zum Beispiel:

	auffallendes Licht	reflectirtes Licht
bei 740 Mm.	4 Ringe	3 Ringe
„ 700	4 „	4 „
„ 600	4 „	4 „
„ 300	6 „	5 „
„ 150	12 „	9 „
„ 100	6 „	5 „
„ 50	11 „	5 „
„ 20	2 „	3 „
„ 10	3 „	3 „
„ 5	3 „	3 „
„ 3	2 „	2 „
„ 0·5	2 „	2 „
beim Max. d. Verdünnung	2 „	2 „

Ausser der Zahl der Ringe nimmt bei abnehmendem Luftdrucke der Durchmesser derselben zu.

So hatte man zum Beispiel:

bei 740 Mm. 4 Ringe von	1·5 2·4 3·7 9·0	Mm. Durchmesser
bei 700 Mm. 4 Ringe von	1·3 2·0 2·7 9·0	
bei 300 Mm. 6 Ringe von	0·80 1·95 2·40 3·30 4·35 10·0	
bei 5 Mm. 3 Ringe von	6·0 9·1 15	
bei 0·5 Mm. 2 Ringe von	20 45	
beim Max. d. Verdünnung 2 Ringe von	30 65	

Zur Erklärung der Entstehung mehrfacher Ringe eine Fortpflanzung der Elektricität in concentrischen Hohlcylindern oder Hohlkegeln, wie Priestley, oder irgend eine andere complicirte Entladungsart anzunehmen, sehen wir uns nicht genöthigt, da man auch mittelst der Löthrohrflamme und ebenso durch Oxydation mittelst Salpetersäuredampf mehrfache ziemlich scharf begrenzte Ringe erhält. Eine vom Fusspunkte der Nadel nach Aussen stetig abnehmende Ausbreitung des Potentials genügt daher auch, um die verschieden gefärbten, scharf begrenzten Oxydringe auf positiv elektrisirten Platten zu erklären.

c) Die metallisch blanke Scheibe.

Lässt man in einem luftverdünnten Raume einen elektrischen Funkenstrom zwischen einer Metallspitze und einer Metallplatte übergehen, so zeigt sich folgende, wohl jedem Elektriker bekannte Erscheinung. Bei positiv elektrischer Spitze und negativ elektri-

scher Platte geht ein röthlicher, unter gewissen Umständen aus Schichten bestehender Lichtfaden von der Spitze bis ganz nahe zur Platte hin. Auf der Platte selbst breitet sich dagegen ein, gewöhnlich kreisförmiges, blauviolettes Lichtscheibchen, das sogenannte Glimmlicht, aus. Wird der elektrische Funke in dieser Weise längere Zeit, etwa eine Viertelstunde, überschlagen gelassen, so erhält man auf der vorher blank polirten Metallplatte eine Figur, bestehend aus einer centralen blanken Scheibe unveränderter Metalloberfläche, umgeben von einem am inneren Rande scharf begrenzten, nach Aussen verwaschenen Oxydringe (Fig. 10 und 11). Hat man dabei, so lange der Funkenstrom überging, approximativ den Durchmesser des blauvioletten Glimmlichtscheibchens gemessen, und misst nachher den Durchmesser des blanken Scheibchens auf der Platte, so wird man dieselben stets nahezu übereinstimmend finden.

Ist die Verdünnung der Luft auf etwa 2—3 Mm. Quecksilberdruck gebracht, so kann bei genauer Beobachtung der Glimmlichtscheibe deutlich wahrgenommen werden, dass dieselbe nicht unmittelbar auf der Metallplatte aufsitzt, sondern in einer geringen Höhe über derselben schwebt; zugleich bemerkt man, dass der Rand der Glimmlichtscheibe aufwärts gebogen ist, wodurch dieselbe das Ansehen eines kleinen Schüsselchens erhält. In vollständig verfinstertem Zimmer erkennt man als Ursache dieser Aufbiegung eine rings um die Glimmlichtscheibe stattfindende Gegenentladung positiven Büschellichtes. Man ist hier abermals, wie schon früher bei den Aufreissungsscheiben, nicht im Stande, die alternirende Entladung vollständig zu beseitigen, denn versucht man, durch Einschaltung einer entsprechend langen Funkenstrecke dieselbe zu beheben, so gelangt man noch vor dem Unsichtbarwerden der Gegenentladung zu einem Punkte, bei welchem überhaupt keine Figur mehr erhalten wird.

Diese erwähnten, bei 2—3 Mm. Bm. gemachten Beobachtungen dienten uns als Schlüssel zum Verständnisse jener Figuren, welche wir auf negativ elektrischer Platte erhielten.

Bei gewöhnlichem Luftdrucke stellen sich diese als ein Haufe von sehr zahlreichen, kleinen, blanken Scheibchen dar (Fig. 17). Sie erscheinen eingelagert auf einem, bei Kupfer

rothbraunen und auch bei anderen Metallen durch Oxydation gefärbten Untergrunde. Die Färbung desselben ist in der Mitte am stärksten, am Rande dagegen verwaschen. Er wird gebildet aus den Oxydsäumen der einzelnen blanken Scheibchen. Verdünnt man nämlich die Luft, so vergrössern sich die Scheibchen unter gleichzeitiger Verminderung ihrer Zahl (Fig. 15 und 16). Dadurch erhält man Gelegenheit, aus ungleicher Färbung des Untergrundes seine Entstehung durch Über- und Nebeneinanderlagerung der Säume zu entnehmen.

Die Zahl der Scheibchen ist bedingt durch den Widerstand in der Luftstrecke zwischen Spitze und Platte, respective durch das Hin- und Herspringen des Funkens auf der Platte; bei gleichem Drucke nimmt die Zahl daher ab mit kleinerer Spitzendistanz, bei gleicher Spitzendistanz mit geringerem Drucke.

Bei einer Spitzendistanz von 6 Mm. erhielten wir in freier atmosphärischer Luft (745 Mm. Bm.) 120—150 Scheibchen; bei 600 Mm. 80 Scheibchen, bei 220 Mm. 21 Scheibchen, bei 180 Mm. 5 gleichgrosse Scheibchen. Bei 100 Mm. und weniger Druck sahen wir nur eine einzige mit wachsender Verdünnung sich stetig vergrössernde Scheibe. Mit einiger Mühe gelingt es auch, den Übergang von mehrfachen Scheibchen zu einer einzigen Scheibe durch das Zwischenglied von zwei Scheibchen herzustellen, welches wir bei 150—160 Mm. bekamen. Den eben geschilderten Gang der Erscheinungen stellen die Figuren 10 bis 17 dar.

Die Grösse der blanken Scheibe, sei dieselbe nun auf der Figur einfach oder mehrfach enthalten, ist genau wie das Glimmlichtscheibchen von der Dichte der Luft abhängig und entspricht in seiner Ausbreitung stets demselben. Das hier herrschende Vergrösserungsgesetz schien um so interessanter zu ermitteln, als wir die positive Aufreissungsscheibe von dem Drucke des Gases, worin der Funke übersprang, unabhängig gefunden hatten. Zu dem Zwecke liessen wir den Funken des grossen Inductionsapparates, der durch drei Bunsen'sche Elemente erregt wurde, bei einer Entfernung von 6 Mm. zwischen einer Messingspitze und einer Kupferplatte unter verschiedenem Luftdrucke übergehen. Die Messung der unter diesen Umständen erhaltenen blanken Scheiben ergab nachstehende Zahlen:

Druck	Durchmesser der Scheibe
1·25 Mm.	22 Mm.
2·50	17·5
5·0	9
10·0	4·8
20·0	—
40	2·9
80	2·5
160	0·84
320	0·48
600	0·28
745	0·24
1120	—

Es nimmt daher der Durchmesser der blanken Scheibe mit wachsendem Drucke ab. Bei $1^1/_2$ Atmosphäre und höherem Drucke sind die verkleinerten Scheibchen wegen Undeutlichkeit nicht mehr messbar. Bei dem Drucke von 5 bis 80 Mm. ist es äusserst schwierig, selbst nach mehr als halbstündiger Einwirkung, deutlich sichtbare Figuren zu erhalten und gelingt es am besten, dieselben wahrzunehmen, wenn die Metallplatte über ein Gefäss mit rother, rauchender Salpetersäure gehalten wird. Die Figuren treten dann ziemlich scharf hervor.

Aus vorstehenden und anderen Messungen konnten wir keine einfache Formel für das Vergrösserungsgesetz ableiten, zweifeln jedoch kaum, dass eine solche existirt. Bei genauerer Untersuchung ergab sich nämlich, dass die Grösse der blanken Scheibchen ausser von dem Luftdrucke auch von der Elektricitätsspannung beeinflusst wird, und zwar sind die Scheibchen bei höherer Spannung grösser. Da sich nun die Spannung mit der Dichte des Gases auch ändert, so müsste man, um vergleichbare Figuren zu erhalten, dieselben in verschiedenen Verdünnungen bei gleicher Spannung erzeugen. Diese Bedingung zu erfüllen, ist jedoch mit einiger Schwierigkeit verbunden. Noch störender für die Messungen ist aber der Umstand, dass die geringste Ungleichheit des z. B. bei einer Kupferplatte unvermeidlichen Oxydanfluges eine unregelmässige Form des Glimmlichtscheibchens bedingt. Das Glimmlicht nimmt dann verschiedenartige, ovale Formen an und macht zuweilen auch rotirende Bewegungen um

den Fusspunkt der Metallspitze, Dadurch ist es aber möglich, dass man scheinbar bei 80 Mm. Druck eine ebenso grosse blanke Fläche erhält, wie etwa bei 5 Mm.

Was den Einfluss anderer Umstände betrifft, so fanden wir Folgendes. Die Grösse der blanken Scheibe ist nahezu unabhängig von der Distanz zwischen Spitze und Platte, und ganz unabhängig von dem Materiale der Platten und Spitzen. Dieselbe wird leichter und deutlicher sichtbar auf einer Kupfer- oder Messingplatte erhalten, als auf Platten von Silber, Eisen und Zink, auf Platinplatten gar nicht, weil sich da keine Oxydringe bilden und darum auch keine blanken Scheiben möglich sind. Ebenso ist die Menge des in dem Gase vorhandenen Wasserdampfes ohne Einfluss auf die Grösse der blanken Scheibe, wohl aber auf deren Sichtbarkeit, da die umgebenden Oxydringe um so schärfer begrenzt erscheinen, je feuchter das Gas oder die Luft ist. In sorgfältigst getrockneter Luft erhielten wir keine negativen Figuren, ebenso wenig in trockenem, verdünntem Wasserstoffgase.

Wenn wir durch die mitgetheilten Versuche einerseits constatirt haben, dass dem Glimmlichte bei den elektrischen Ringfiguren stets eine blanke Metalloberfläche entspricht, so lässt sich andererseits auch zeigen, dass das Glimmlicht stets die blankeste Stelle auf einer Metallfläche aufsucht. Oxydirt man nämlich eine Metallplatte mit Ausnahme einer kleinen, wieder vollständig blank gemachten Stelle, und bringt dieselbe unter den Recipienten der Luftpumpe, so wird entweder sofort beim Schliessen des Stromes oder in ganz kurzer Zeit das Glimmlicht nicht direct unter der Spitze, wie das positive Licht dies thäte, sondern über der blanken Stelle erscheinen. Dies findet auch statt, wenn letztere ganz seitwärts von der zuleitenden, den entgegengesetzten positiven Pol bildenden Metallspitze oder sogar auf der rückwärtigen Seite der Platte angebracht ist. Das Glimmlicht haftet an der blanken Stelle so fest, dass es bei gleichzeitiger Einwirkung eines schwächeren Magnetes allen Gesetzen der äquatorialen und axialen Einstellung entgegen seinen Platz behauptet, während das Büschellicht sich sofort in die äquatoriale Ebene einstellt und nur eine ganz kleine Partie des Glimmlichtes zu seinem Fusspunkte mitzieht. Macht man dagegen die Metallplatte durch Abreiben mit Salmiak, Kreide und Alkohol voll-

kommen oxydfrei, so zeigt das Glimmlicht in den ersten Paar Secunden äusserst schnelle, mit den Augen kaum verfolgbare Bewegungen und Rotationen, bis sich ein Scheibchen endlich festsetzt, um welches dann die anderen zerrissenen Partien des Glimmlichtes zu einer runden Form sich vereinigen. Am auffälligsten ist diese Erscheinung in verdünntem Wasserstoffgase.

d) Aufstreuungs- und Condensationsringe.

Erzeugt man mit einem kleineren Inductionsapparate, der nicht mehr als 2 Ctm. Schlagweite zulässt, auf polirten Metallflächen elektrische Ringfiguren bei Anwendung verschiedener Metallspitzen, so wird man keinen Unterschied zwischen den verschiedenen Figuren gewahr. Wir stellten auf Kupfer-, Messing- und galvanisch versilberten Kupferplatten Figuren dar mittelst gleichgeformter Spitzen von Gold, Platin, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Aluminium, Zink, Zinn, Antimon, Wismuth, Cadmium, Blei, Palladium und Magnesium, konnten aber weder bei positiven, noch bei negativen Figuren und auf keiner der drei Platten einen wesentlichen Unterschied bemerken, wie auch schon Riess das Material der Spitze ohne Einfluss auf die Ausbildung der Figur fand.

Dieser Umstand wird durch folgende Versuche leicht begreiflich. Wir erzeugten Figuren mit Spitzen aus verschiedenem Materiale, nachdem wir vorher Spitze und Platte genau gewogen hatten. Wir konnten jedoch selbst nach einstündigem, ununterbrochenem Gange des Ruhmkorff keine entschieden wägbare Gewichtsab- oder Zunahme nachweisen; wenigstens nicht bei einer Kupfer- oder Platinspitze. Nur bei einer Antimonspitze schien ein Gewichtsverlust von nicht ganz einem Milligramm sich bemerkbar zu machen, ohne dass jedoch die Platte eine entsprechende Gewichtszunahme erfahren hatte. Bedenkt man nun, dass gewöhnlich nur 3 bis 4 Minuten zur Ausbildung einer Figur erforderlich sind, so kann daraus die äusserst geringe Menge des möglicherweise niedergeschlagenen Metalles (höchstens 0·00005 Grm.) abgeleitet werden.

Anders verhält sich die Sache dagegen, wenn man einen grossen Inductionsapparat, der 20 Ctm. Schlagweite zulässt, und in dessen Schliessungskreis eine grosse Leidnerflasche von etwa

1 Quadratfuss Belegung einschaltet. Lässt man nun Funken zwischen einer Metallspitze und Metallplatte 5 bis 10 Minuten lang überschlagen, so entstehen elektrische Ringfiguren, welche sich von den nach den früheren Methoden erzeugten gänzlich unterscheiden, sowohl ihrem Aussehen als ihrer Entstehungsursache nach.

Diese Figuren bekömmt man am schönsten, wenn man sie unter Ausschluss der Oxydation, also in Wasserstoffgas erzeugt. In der Mitte derselben befindet sich zwar wieder die centrale Aufreissungsscheibe, dieselbe ist aber nicht, wie bei den früheren Figuren, mit Oxydschichten überdeckt, sondern erscheint glänzend metallrein in der Farbe des Plattenmateriales; zunächst um diese Centralscheibe ist ein je nach dem Spitzenmateriale verschieden gefärbter Ring gelagert, bestehend aus von der Spitze herrührendem, condensirtem Metalldampf; ein dritter grauer oder schwarzer Kreis wird gebildet aus gröberen, mit dem Mikroskope erkennbaren, aufgestreuten Partikelchen, ebenfalls von dem Metalle der Spitze herrührend.

Dass diese Ringe in der That durch losgerissenes und verdampftes Metall der Spitze erzeugt werden, lässt sich mit vollkommener Sicherheit nachweisen. Benützt man nämlich Spitzen aus verschiedenem Materiale, so erkennt man sofort untrügliche Unterschiede. Eine Aluminiumspitze (Fig. 18) liefert fast gar keine Ringe und nur einen weisslichen, überaus zarten Anflug rings um die Scheibe. Ebenso gibt Eisen (Fig. 19) nur sehr schwierig Ringe; etwas leichter erhält man röthlich violette Ringe mit Gold- und Platin- (Fig. 20), Kobalt- (Fig. 21) und Nickelspitze; noch leichter rothbraune, bei längerer Dauer schwarzbraune Aufstreuungen mit Kupferspitze; Silber (Fig. 22) liefert einen tiefschwarzen Aufstreuungs- und Spuren eines Condensationsringes; mitunter werden auch grössere geschmolzene Kügelchen aus Silber auf der Platte ausgestreut; Ähnliches zeigt Wismuth; Blei (Fig. 23) und Antimon (Fig. 24) geben sehr schöne Condensations- und einen weit ausgedehnten, schwarzen Aufstreuungsring. Die stärkste Aufstreuung wird mit Palladiumspitze (Fig. 25) erzielt. Die feinen, auf der Platte niedergeschlagenen Palladiumtheilchen absorbiren dabei Wasserstoffgas welches sich entzündet, wenn die Platte aus der Wasserstoffatmosphäre rasch in die Luft gebracht wird.

Da die beschriebenen Figuren in der Mitte die rein kupferfarbige Aufreissungsscheibe besitzen, die Condensationsringe die charakteristischen Farben der betreffenden Metalle haben, die Aufstreuungsringe dagegen tief schwarz sind, so bietet dies namentlich im Mikroskope einen äusserst zierlichen Anblick.

Der Unterschied zwischen Aufstreuungs- und Condensationsringen ist sehr auffällig. Während nämlich erstere bei Berührung mit dem Finger sofort weggewischt werden, vertragen letztere ein Abreiben der Platte mit Kreidepulver; statt zu verschwinden, werden sie im Gegentheile beim Poliren deutlicher unterscheidbar, so dass man aus deren Farbe das betreffende Metall erkennen kann. Die Condensationsringe treten namentlich bei Palladium-, Antimon-, Wismuth-, Cadmium-, Blei- und Goldspitze gut sichtbar hervor.

Ebenso wie auf Kupferplatten erhielten wir die Aufstreuungs- und Condensationsringe auf jeder anderen von uns verwendeten Metallplatte. In freier Luft oder einem sauerstoffhältigen Gase scheinen die losgerissenen Metalltheilchen sich grösstentheils zu entzünden und zu verflüchtigen, und man erhält daher die Aufstreuungs- und Condensationsringe weniger schön und mit Oxyden überdeckt, jedoch ist der Unterschied je nach Anwendung verschiedener Spitzen hoch immer sehr deutlich erkennbar. [1]

In Wasserstoffgas, und bei Anwendung von Platinplatten auch in Luft, können Condensationsfiguren ohne Einschaltung einer Leidnerflasche ebenfalls erzeugt werden, doch ist dann bei Anwendung verschiedener Spitzen ein Unterschied kaum zu bemerken. Fig. 26 stellt eine solche auf Platinplatte mittelst Platinspitze in trockenem Wasserstoffgase erzeugte Figur dar.

---

[1] Nicht unwahrscheinlich ist es, dass Fusinieri bei den Experimenten, die er „über den Transport ponderabler Materie in elektrischen Entladungen“ im Giornale di Fisica, Chimica etc. di Pavia 1825, pag. 450 — 461 veröffentlichte, nicht nur elektrische Ringfiguren im Allgemeinen, wie schon Belli vermuthete, sondern auch speciell Condensationsringe beobachtet hat. Doch ist seine Darstellung zu sehr beeinflusst von phantastischen Vorstellungen, nach welchen er das Gesehene auslegte, als dass man nicht bei ihrer Vergleichung mit dem Befunde nüchterner Beobachtung Schwierigkeiten fände, daher wir ihn in der historischen Übersicht übergangen haben.

In verdünnter Luft nehmen die mit einer Leidnerflasche erzeugten Figuren den Charakter von ohne Condensation erhaltenen Ringen an.

Bei der alternirenden Entladung der Leidnerflasche sowohl, als des Inductionsapparates, die wir hier nicht vermeiden konnten, vermochten wir nicht unmittelbar zu entscheiden ob die Aufstreuungs- und Condensationsringe Wirkung der positiv oder der negativ elektrischen Ausströmung seien, doch gab die magnetische Formveränderung der Figuren einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung dieser Frage. Bei einer Verdünnung der Luft unter 1 Mm. Quecksilberhöhe erhält man nach längerer Einwirkung des Inductionsstromes bei negativ elektrischer Platinspitze auf einer nahe darunter befindlichen Platte einen feinen Überzug von Platin, die bekannte Erscheinung des sogenannten Platinirens. Es entsteht also eine den Condensationsringen ähnliche Figur bei negativ elektrischer Spitze unter Ausschluss alternirender Entladung; dabei ist jedoch wohl zu beachten, dass diese Erscheinung nur in einem sehr hohen Vacuum eintritt, während wir die oben beschriebenen Condensationsringe bei gewöhnlichem Luftdrucke erzeugten. Wir kommen auf diesen Punkt noch bei Beschreibung unserer Versuche mit dem Magnet zu sprechen.

Mit Hilfe der im Vorstehenden von uns beschriebenen und abgebildeten vier Formelemente der elektrischen Ringfiguren wird man leicht die ohne die angegebenen Vorsichtsmassregeln erzeugten Priestley'schen oder Grove'schen Figuren als Wirkungen gemischter Entladung erkennen.

Am stärksten gemischt sind die mittelst einer Leidnerflasche oder Batterie erzeugten Figuren, so dass dieselben nicht als positiv oder negativ benannt werden können. Sie bestanden bei unserer Leidnerbatterie, welche allerdings nur fünf Quadratfuss Belegung hatte, in beiden Fällen nur aus der centralen Aufreissungsscheibe und aus Oxydringen; die von Priestley beschriebenen schwarzen Staubkreise, vermuthlich Aufstreuungsringe, konnten wir nicht erhalten.

Bei den mittelst des Inductionsapparates erhaltenen Figuren ändert sich der Charakter je nach der Grösse der eingeschalteten

Luftstrecke. Bei nur geringem Überwiegen der einen Elektricitätsart an einem Pole erscheinen bei der positiven Figur ausser der Aufreissungsscheibe und den Oxydringen, noch einzelne dunkle Punkte in der Umgebung der centralen Scheibe, wie Fig. 9 dies darstellt; die negative Figur dagegen besteht aus einem äusseren Oxydringe und einer inneren, ziemlich gleichmässig oxydirten Fläche, welche mit einzelnen rothen und gelben Pünktchen scheinbar zufällig erfüllt ist, wie Riess dies beschrieben hat. In beiden Fällen erklärt sich das Vorkommen dieser unregelmässig ausgestreuten Punkte einfach dadurch, dass einzelne blanke Scheibchen der reinen negativen Figur (Fig. 17) durch Oxydschichten überdeckt sind. Dies kann deutlich beobachtet werden, wenn eine negative Figur bei einer Spitzendistanz von etwa 4 Mm. erzeugt wird. (Siehe Fig. 27.) Bei noch grösserer Spitzendistanz verschwindet der äussere Oxydring und man erhält die schon früher im Abschnitte *c)* ausführlich beschriebenen, relativ reinsten negativen Figuren, bestehend aus zahlreichen, kleinen, blanken Scheibchen, deren jedes durch positive Gegenentladung mit einem kleinen Oxydsaum umgeben ist. Bei vollständiger Ausschliessung der alternirenden Entladung werden keine negativen Figuren mehr erhalten, da die reducirende Wirkung der Glimmlichtscheibchen allein zu schwach ist, um wahrgenommen zu werden.

Die mittelst der Influenzmaschine hervorgebrachten, von Peterin als „blumenblattartig“ beschriebenen Figuren (Fig. 28 und 29) entstehen nicht nur durch alternirende, sondern gleichzeitig durch mehrfache Entladung. Verbindet man nämlich bei der mit Condensator versehenen Influenzmaschine die Metallspitze mit dem positiven Pole, so gehen von derselben gleichzeitig mehrere, gewöhnlich fünf, regelmässig angeordnete Strahlenbüschel zur Metallplatte über. Jedes derselben zeigt mehr oder weniger unabhängig eine Figur, wobei durch Combination derselben mannigfache Formen gebildet werden. Schaltet man dagegen den Condensator aus, so werden relativ reine negative Figuren erhalten, das heisst mehrfache blanke Scheibchen, umgeben von Oxydsäumen, wie Peterin solche Figuren (Wien, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. 1870, 62, II. Abth., Fig. 2—6) abgebildet hat. Dieselben entsprechen den von uns mit dem

Inductionsapparate erzeugten Figuren (Fig. 15—17), jedoch sind in Folge der höheren Spannung die blanken Scheibchen bei gleichem Luftdrucke bedeutend grösser; auch hat Peterin die positive Gegenentladung unvollständig ausgeschlossen.

Bei der Reibungselektrisirmaschine erhielten wir bei directer Verbindung von Spitze (zweckmässiger Kugel) und Platten mit den beiden Conductoren durch dicke Drähte nach dem Überschlagen von 200—300 Funken recht deutlich unterscheidbare Figuren, wiewohl auch hier theilweise Alternirung sich bemerklich machte. Unsere Beobachtungen stimmen daher mit den Angaben Matteucci's, welcher keinen Unterschied zwischen positiven und negativen Figuren fand, nicht überein.

Die Beobachtung von Grove endlich, dass eine positive Oxydfigur durch Umkehrung der Stromrichtung theilweise oder gänzlich reducirt wird, ist leicht erklärlich, wenn man den elektrolytischen Process der Zersetzung des im Gase oder der Luft enthaltenen Wasserdampfes, der hiebei die Hauptrolle spielt, zu Grunde legt. Die Thatsache jedoch, dass es leichter gelingt, die blanke Scheibe der negativen Figur durch Oxydringe zu überdecken, als umgekehrt, die gebildeten Oxydringe durch negative Elektrisirung der Platte zu reduciren, dürfte eine tiefer liegende Ursache haben. Die Reduction auf negativer Platte erfolgt nämlich ohne merkbare Entfernung der an jeder Metalloberfläche condensirten Gasschichte, wie man sich durch Behauchen solcher Figuren überzeugen kann, wie der in Fig. 10, 11 und 12 dargestellten. Bei positiv elektrischer Platte dagegen wird ausser der Aufreissung des Metalls auch stets die anhaftende Gasschichte entfernt und dadurch eine tiefer greifende Oxydation bedingt, was ebenfalls durch Behauchung der Platte erkannt wird. Schliesslich sind die von uns dargestellten Aufstreuungs- und Condensationsfiguren ebenfalls durch alternirende Entladung hervorgebracht, jedoch in anderem Sinne, als die übrigen Figuren. Die centrale Aufreissungsscheibe derselben ist nämlich eine Wirkung der positiven Entladung aus der Platte, die Aufstreuung und Condensation vermuthlich eine Wirkung der positiven Entladung aus der Spitze. Die von Priestley dargestellten Figuren scheinen, abgesehen von Spuren der Aufstreuungsringe in seinen Staubkreisen, nicht identisch mit den von uns erzeugten zu sein,

da er keinen Unterschied bei Anwendung verschiedener Metalle fand und bei seinen Versuchen in Luft auch schwerlich Condensation von Metalldampf erhalten konnte.

Die im Vorhergehenden oftmals hervorgehobene alternirende Entladung haben wir nicht nur aus den verschiedenen Formelementen der gemischten Figuren gefolgert, sondern durch directe Beobachtung selbst constatirt. Dieselbe kann namentlich mittelst des Inductionsapparates deutlich wahrnehmbar gemacht werden. Lässt man im Luftvacuum bei etwa 5 Mm. Druck bei einer Entfernung der Spitze und Platte von 3—5 Mm. den Inductionsstrom übergehen, so ist auf der positiv elektrischen Platte central unter der Spitze eine kreisförmige, rothe Büschellichtscheibe bemerklich, und ausserhalb derselben, gewöhnlich rotirend, eine blauviolette Glimmlichtscheibe. Die negativ elektrische Spitze dagegen ist ebenfalls von Glimmlicht umhüllt, nebstbei tritt jedoch seitwärts, das Glimmlicht durchbrechend, ein rothes Büschel auf. Bei längerer Stromdauer stellt sich die Glimmlichtscheibe der Platte central über die Büschellichtscheibe und auch das rothe Büschel der Spitze geht dann vertical herab. Bei entgegengesetzter Schliessung stellt sich auf der Platte die Glimmlichtscheibe central und ein rothes Büschel geht aus derselben excentrisch hervor. Von der Spitze dagegen geht geschichtetes Büschellicht herab, und das Glimmlicht erscheint nur an einzelnen Stellen seitwärts. Diese Erscheinung, einmal wahrgenommen, kann bei allmäligem Einströmen der Luft verfolgt werden, bis sich nahezu der gewöhnliche Barometerstand hergestellt hat.

Durch diese im vorliegenden Abschnitte enthaltenen Auseinandersetzungen, welche wir auf Grund unserer Versuche zu geben vermochten, dürfte für das Gebiet der elektrischen Ringfiguren, sowohl in Bezug auf die Auslegung der unter verschiedenen Umständen erhaltenen Formen derselben, als auch in der Erkenntniss ihrer Entstehungsursachen wesentlich mehr Klarheit erzielt worden sein, als dies bisher der Fall war. Damit scheint aber auch das von uns angestrebte Ziel erreicht, nämlich für die elektrischen Ringfiguren ebenso, wie dies früher nur bei den Lichtenberg'schen Figuren möglich war, die Spuren der positiven und negativen Entladung mit Sicherheit unterscheiden zu können.

4. Die Einwirkung des Magnetes auf die elektrischen Ringfiguren.

Wie wir bereits im Eingange erwähnt haben, werden die elektrischen Ringfiguren durch den Magnet in Form und Lage verändert. Die allgemeine Anordnung unserer bezüglichen Versuche war folgende. Die Metallplatte, auf welcher die Figuren erzeugt werden sollten, befand sich in der horizontalen durch die beiden Polenden des Hufeisenmagnetes gehenden Ebene; senkrecht über ihr und in der Mitte zwischen den beiden Polenden war die Metallspitze angebracht. Als Magnet diente ein hufeisenförmiger Elektromagnet von sehr grossen Dimensionen, welcher durch vier, acht oder zwölf grossplattige Bunsen'sche Elemente in Thätigkeit gesetzt wurde. Als Pole benützten wir in der Regel zwei spitz zulaufende, konische Ansätze an würfelförmigen Halbankern. Um mit denselben möglichst nahe an die Metallplatte herangehen zu können, verwendeten wir zwei kleine röhrenförmige Recipienten von 3 Ctm. Durchmesser, mit eingeschmolzener oder eingekitteter Metallspitze. Bei dem einen dieser Recipienten wurde ein Glasschliff, bei dem andern eine Verkittung mit Siegellack zur luftdichten Verbindung mit der Quecksilberpumpe benützt.

Da wir im vorhergehenden Abschnitte 3 alle elektrischen Ringfiguren auf vier Formelemente zurückgeführt haben, so können wir die Resultate unserer Versuche über die Veränderung der Figuren durch den Magnet am kürzesten und übersichtlichsten darstellen, indem wir die Einwirkung des Magnetes auf jedes der vier verschiedenen Formelemente einzeln erörtern.

Die centrale Aufreissungsscheibe, welche unter den früher angegebenen Umständen stets kreisförmig erhalten wurde, wird durch den Magnet, bei der oben präcisirten Stellung der Metallplatte, in eine eiförmige Figur mit auswärts gerichteter Spitze verwandelt. Der grösste Durchmesser derselben befindet sich in Bezug auf die beiden Polenden in äquatorialer Lage, also senkrecht auf die Verbindungslinie derselben. Dabei ist die Verschiebung der Figur nur nach jener Seite gerichtet, nach welcher ein Stromelement, das mit dem Sinne der Entladung übereinstimmt, zufolge der Ampère'schen Regel geführt wird. Die Ovale ist umsomehr in die Länge gezogen, je stärker die angewandten magnetischen Kräfte sind. Je nach der Zahl der den

Magnet erregenden Elemente und der Entfernung der beiden Pole von der Metallplatte bekamen wir ovale Aufreissungsscheiben mit sehr verschiedenem Verhältnisse ihres grössten und kleinsten Durchmessers; von Ovalen, die nur wenig vom Kreise abweichen, bis zu solchen, die ohne Mikroskop nahezu wie ein dicker gerader Strich erschienen. Fig. 30 stellt beobachtete Verhältnisse in natürlicher Grösse dar. Stets befinden sich dabei die grössten Durchmesser in äquatorialer, die kleinsten in axialer Lage zu den Polenden.

Nach dem im Abschnitte 3, sub *a)* Gesagten ist die centrale Aufreissungsscheibe der Ort, wo sich unter dem Einflusse der Spitze auf der Platte jenes elektrische Potential herstellt, innerhalb dessen die positive Spannung hoch genug ist, um die ihr eigenthümliche Aufreissungswirkung der Oberfläche auszuüben. Wenn daher die Aufreissungsscheibe unter Einwirkung des Magnetes statt der Kreis-, die Eiform annimmt und in äquatorialem Sinne einseitig in die Länge gezogen und verschoben wird, so wird hier unverkennbar das elektrische Potential in einem metallischen Leiter durch den Magnet in seiner Ausbreitung beeinflusst. Durch die Unabhängigkeit der Grösse der Aufreissungsscheibe von dem Drucke der Atmosphäre, worin die Entladung stattfindet, ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Wirkung eine directe des Magnetes auf das Potential ist, denn mit der Abnahme des Druckes breitet sich die Elektricität in der Atmosphäre über der Platte rings um die Aufreissungsscheibe aus, ohne aber gleichzeitig eine Vergrösserung derselben zu bewirken. Es ist daher kaum anzunehmen, dass die einseitige, magnetische Verschiebung der elektrischen Lufttheilchen eine Formveränderung der Aufreissungsscheibe bedinge, während die allseitige Ausbreitung der Elektricität durch Verdünnung eine Vergrösserung hervorzurufen nicht im Stande ist. Eine magnetische Einwirkung auf das elektrische Potential in einer Metallfläche dürfte auch durch das Hall'sche Phänomen, wie es Hall [1] und v. Ettingshausen [2] studirten, weniger befremdend geworden sein.

---

[1] American Journal of Mathematics, Vol. II, 1879.

[2] Sitzungsb. d. kais. Akad. Wien, II. Abth., März-Heft 1880.

Ebenso wie die centrale Aufreissungsscheibe werden auch bei derselben Lage der Metallplatte gegen die Magnetpole die kreisförmigen Oxydringe in ovale Formen verwandelt, entsprechend der während der Erzeugung der Figuren gleichzeitig sichtbaren Ablenkung des Büschellichtes (der Aureole) nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze. Die ovalen Oxydringe sind äquatorial umsomehr in die Länge gezogen, je stärker die Einwirkung der magnetischen Kraft ist. Diese Erscheinung ist in den Figuren 31—33 abgebildet, welche bei verschieden starken Magnetkräften und verschiedenem Drucke in Luft erzeugt wurden. In allen drei Fällen war der Druck so gering, dass in der Mitte keine Aufreissungsscheibe, sondern nur eine gefärbte Oxydscheibe sichtbar war, welche durch den Magnet in ein langgestrecktes Oval verwandelt wurde. Bei höherem Drucke combiniren sich bekanntlich das erste und zweite Formelement, deren Ablenkungsrichtung übereinstimmt. Fig. 34 stellt einen solchen Fall dar. Bei den Oxydringen, welche, wie wir gezeigt haben, durch elektrochemische Zersetzung des Wasserdampfes in der Atmosphäre zwischen Spitze und Platte entstehen und sich auch mit der Verdünnung der Atmosphäre erweitern und vermehren, bedarf es zur Erklärung ihrer magnetischen Formveränderung nicht erst der Annahme einer directen Einwirkung des Magnetes auf das Potential, sondern hier genügt zu diesem Zwecke die Ablenkung der über der Platte befindlichen stromführenden Theilchen nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze, wie man sie an dem Büschellichte (der Aureole) thatsächlich wahrnimmt.

Wenn für die durch positiv elektrische Entladung hervorgerufenen Oxydringe eine äquatoriale, einseitige Verlängerung und Verschiebung durch den Magnet, entsprechend der Ablenkung des positiven Büschellichtes nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze im voraus als wahrscheinlich zu erwarten war, so musste dagegen ein solches Verhalten bei den negativen blanken Scheiben und den über ihnen schwebenden Glimmlichtscheiben sehr überraschen. Hier wird jener Gegensatz im magnetischen Verhalten nicht wahrgenommen, welchen Plücker am negativen und positiven Lichte in Geissler'schen Röhren bei Anwendung von Drahtelektroden entdeckt hat und der ihn veranlasste, das negative oder Glimmlicht als magnetisches Licht zu bezeichnen,

weil es sich unter Einwirkung der Magnetes in die magnetische Kraftlinie einstellt und dabei scheinbar nicht, wie das positive oder Büschellicht, dem Biot-Laplace'schen Gesetze folgt. Zwar haben Plücker und Hittorff durch Hilfshypothesen dieses eigenthümliche Verhalten des Glimmlichtes mit der Giltigkeit des Biot-Laplace'schen Gesetzes für dasselbe in Einklang zu bringen gesucht; dies hatte aber mehr auf die Auslegung, als auf die Wahrnehmung des erwähnten Gegensatzes zwischen Glimm- und Büschellicht Bezug, der bei Drahtelektroden in voller Schärfe hervortritt. Wir jedoch fanden bei der angegebenen Stellung einer Metallplatte zwischen Magnetpolen, dass die Glimmlicht- und die ihr entsprechende blanke Scheibe ebenso auf der negativen Platte, wie die rothe Büschellichtscheibe auf der positiven, äquatorial und einseitig, im Sinne der Ablenkung nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze verschoben und in die Länge gezogen wird. Die magnetische Modification der blanken und der ihr entsprechenden Glimmlichtscheibe unterscheidet sich von der einer Oxydscheibe mit Oxydringen nur durch den einen Umstand, dass, während die Eiformen der letzteren nach aussen, das ist nach den Enden ihrer grössten Durchmesser spitz zulaufen, man bei der blanken Scheibe an denselben Stellen sanft abgerundete Begrenzungen antrifft. Fig. 35 und 36 stellen dar die magnetische Veränderung blanker Scheiben bei hoher Verdünnung. In Fig. 35 reicht die äquatorial abgelenkte blanke Scheibe an den Rand der Platte, einer kleinen polirten Kupferplatte, und verbreitert sich an demselben; dagegen ist Fig. 36 erzeugt auf einem länglichen Metallstreifen in äquatorialer Stellung, auf welchem die abgelenkte blanke Scheibe vollständig Platz hat.

Die Aufstreuungs- und Condensationsringe werden ebenfalls durch den Magnet beeinflusst, und zwar bewirkt derselbe auch hier eine einseitige und äquatoriale Ablenkung nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze. Bei den Condensationsringen muss man jedoch, um einen Effect wahrzunehmen, sehr starke Magnetkräfte unter möglichster Annäherung der Magnetpole in Anwendung bringen. Auch dann zeigen die Condensationsringe nur eine einseitige Erweiterung, ohne dass die kreisförmige Begrenzung an den axialen Stellen eine Änderung bemerken lässt (Fig. 37). Die

einzelnen, von dem Metalle der Spitze herrührenden Partikelchen der Aufstreuungsringe dagegen erleiden eine sehr starke äquatoriale Ablenkung, so dass sie in der Regel über die Platte hinweg bis an die Glaswand des Recipienten geführt werden.

Diese Thatsache gibt, wie schon früher angedeutet, einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Frage, ob die Aufstreuungs- und Condensationsringe als Wirkung der positiv oder der negativ elektrischen Entladung zu betrachten seien? Wie wir nämlich im Abschnitte 3, sub *d)* erwähnt haben, erhält man in höchst verdünnten Gasen bei negativ elektrischer Platinspitze und bei Ausschluss alternirender Entladung auf einer unter der Spitze befindlichen Metallplatte einen feinen Überzug von Platin. Diese von negativ elektrischer Spitze ausgehenden Metalltheilchen werden jedoch durch den Magnet, der Ablenkung des Glimmlichtes entsprechend, in axialer Richtung an die Glaswand geführt; bei den von uns unter gewöhnlichem Luftdrucke durch alternirende Entladung der Leidnerflasche erzeugten Aufstreuungs- und Condensationsringen wurden dagegen die von der Spitze herrührenden Metalltheilchen, ebenso wie das Büschellicht, in äquatorialer Richtung an die Glaswand gebracht. Man ist daher zur Annahme berechtigt, dass die Aufstreuungs- und Condensationsringe ebenfalls durch positiv elektrische Entladung erzeugt werden. Diese Voraussetzung erscheint um so wahrscheinlicher, als wir in vorliegender Abhandlung nachgewiesen haben, dass bei gewöhnlichem Luftdrucke eine Aufreissung und Wegschleuderung von Metalltheilchen von Metallplatten und Kugeln nur durch positiv elektrische Entladung bewirkt wird, während unter denselben Umständen eine Wegführung von Metalltheilchen durch negativ elektrische Entladung nicht beobachtet wird.

Schlussergebnisse.

Es sei hier schliesslich noch eine kurze Zusammenstellung der von uns gewonnenen Resultate gegeben. Nach unseren Versuchen lassen die nach den verschiedensten Methoden erzeugten Ringfiguren vier bestimmte Formelemente erkennen, durch deren einzelnes oder combinirtes Auftreten sie hervorgebracht werden. Zwei von diesen Formelementen: die centrale Aufreissungsscheibe und die Oxydringe sind an das Ausströmen von positiver

Elektricität aus Metallplatte in Luft geknüpft, das dritte: die blanke Scheibe an das Überströmen von negativer Elektricität; das vierte Formelement: die Aufstreuungs- und Condensationsringe, stammt seinem Materiale nach von der Spitze her und auch hier dürfte es die positive Elektricität sein, welche die festen Metalltheilchen losreisst.

Die centrale Aufreissungsscheibe bildet die Mitte der positiven Figuren; sie ist ihrer Grösse nach unabhängig von dem Drucke der Luft oder des Gases, worin sie erzeugt wird; dies wurde bei Barometerständen von 10 Mm. bis vier Atmosphären erprobt. Unterhalb 10 Mm. erhält man keine Aufreissungsscheibe mehr, und es tritt dann ausschliesslich Gasentladung ein. Die Aufreissungsscheibe ist in Luft oxydirt, in trockenem Wasserstoffgase metallisch blank. Mit der Spitzendistanz wächst die Grösse derselben bis zu einem bestimmten Grade, nach dessen Erreichung sie wieder abnimmt. Die Thatsache, dass dieselbe nur an die Ausströmung positiver Elektricität gebunden ist, wurde nachgewiesen durch einseitige Aufreissung der positiven Platte oder Kugel bei möglichstem Ausschlusse der alternirenden Entladung. Hieraus und aus der Unabhängigkeit der Grösse von dem Drucke der umgebenden Luft schliessen wir, dass die centrale Aufreissungsscheibe eine unmittelbare Wirkung des positiven Potentiales sei, welches sich in der Platte unter der Spitze, der Entladung vorangehend, herstellt. Dieser Umstand reiht die centrale Aufreissungsscheibe in die Artunterschiede der positiven und negativen Elektricität ein, und insbesondere steht er in guter Übereinstimmung mit dem von Wiedemann und Rühlmann[1] ausgesprochenen Satze: „dass zur Einleitung einer Entladung in einer Gasschicht an der positiven Elektrode ein grösseres Potential auf die auf der Flächeneinheit aufgehäufte Elektricität erforderlich ist, als an der negativen Elektrode". Nach unseren gegenwärtigen Versuchen wäre also dieser Unterschied gross genug, um auf der positiven Platte eine Aufreissung zu bewirken, an der negativen nicht.

---

[1] Math. phys. Ber. d. k. sächs. Gesellsch. d. Wissensch. 1871, 20. Oct. Vergl. Plücker (Pogg. Ann., Bd. 107, S. 89, 1859), Reitlinger (Wien, Sitzungsber. d. k. Akad., Bd. XLIII, S. 531).

Die Oxydringe, welche auf der Platte in mehreren concentrischen Farbenringen die centrale Aufreissungsscheibe überdecken und umgeben, werden hervorgebracht durch eine von der Mitte nach aussen stetig abnehmende Oxydation. Ein blanker Gürtel, das heisst ein Ring unoxydirter Metallfläche, den Grove und Riess zu beobachten glaubten, ist nicht vorhanden. Der scheinbar blanke Ring beruht auf einer höheren Stufe der Oxydation. Dies wiesen wir nach, indem wir direct durch fortgesetzte Einwirkung des Funkens die rothbraune Farbe des Saumes in die des blanken Gürtels überführten. Dem entsprechend konnten wir auch mittelst der Löthrohrflamme eine durch Blasen eigenthümlich in die Länge gezogene elektrische Figur, und auch durch Exposition einer Metallfläche über rother rauchender Salpetersäure eine in verdünnter Luft erhaltene elektrische Ringfigur nachahmen. Mit der Verdünnung des umgebenden Gases vergrössern sich die Oxydationsringe und nehmen gleichzeitig an Zahl zu. Der Feuchtigkeitsgehalt der Atmosphäre, worin sie erzeugt werden, übt auf ihre Ausbildung den grössten Einfluss; am ausgedehntesten und intensivsten gefärbt sind sie, wenn die Atmosphäre mit Feuchtigkeit gesättigt ist; sehr schwer und selbst nach langer Einwirkung nur in geringer Ausdehnung bekömmt man sie, wenn die Luft oder der Sauerstoff, worin sie erzeugt werden, sorgfältig getrocknet wurden. Wir schliessen daher, dass die Oxydringe zu einem grossen Theile, vielleicht sogar ausschliesslich von der elektrochemischen Zersetzung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes herrühren.

Die metallisch blanke Scheibe wird auf negativ elektrischer Platte gebildet und entspricht in ihrer Ausdehnung stets der über der Platte schwebenden Glimmlichtscheibe. Ihre Grösse wächst wie diese mit der Verdünnung des Gases. Während wir den Druck von 745 Mm. bis 1·25 Mm. verminderten, vergrösserte sich der Durchmesser der Scheibe von 0·24 bis 22 Mm. Je nach der Dichtigkeit der Luft und der Entfernung zwischen Spitze und Platte, bestehen die aus diesem Formelemente gebildeten negativen Figuren aus einer sehr verschiedenen Anzahl von blanken Scheiben. Bei 6 Mm. Spitzendistanz und 745 Mm. Barometerstand erhielten wir 120—150 Scheibchen, bei 600 Mm. 80 Scheibchen, bei 220 Mm. 21, bei 180 Mm. 5, bei 160 Mm. 2, bei geringeren

Drucken bis 1·25 Mm. nur eine Scheibe. Die Entstehung dieser Scheiben geschieht theils durch Reduction der nicht völlig oxydfreien Metalloberfläche, theils durch Bildung eines Oxydsaumes um dieselben in Folge einer schwachen Gegenentladung. Bei völligem Ausschlusse der Feuchtigkeit bekömmt man die blanke Scheibe nicht, wodurch wir veranlasst werden, die Reductionswirkung durch elektrochemische Ausscheidung des Wasserstoffes aus dem in der Luft befindlichen Wasserdampfe zu erklären.

Die Aufstreuungs- und Condensationsringe rühren von der über der Metallplatte befindlichen Spitze her und zeigen die grössten Verschiedenheiten je nach dem Materiale derselben. Figuren, welche aus diesem Formelemente bestehen, werden erhalten, wenn man in den Schliessungskreis eines grossen Inductionsapparates eine oder zwei Leidnerflaschen einschaltet, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Figuren sind deutlicher erkennbar, wenn der elektrische Funken dabei nicht in Luft, sondern in reinem trockenem Wasserstoffgasse überschlägt. Die Aufstreuungsringe bestehen aus losgerissenen grösseren Partikelchen und haben die Farbe von Metallen in feinvertheiltem Zustande; sie werden bei Berührung der Platte sofort weggewischt. Die Condensationsringe dagegen entstehen durch dampfförmig auf der Platte niedergeschlagenes Metall, können polirt werden und zeigen dann die charakteristischen Metallfarben. Auch ohne Einschaltung einer Leidnerflasche können Aufstreuungsringe erhalten werden, jedoch ist es hier schwieriger, Unterschiede je nach Anwendung verschiedener Metallspitzen wahrzunehmen. Im luftverdünnten Raume nehmen die mittelst Leidnerflasche erzeugten Figuren das Aussehen der ohne Condensation dargestellten Aufstreuungsringe an. In sehr verdünnten Gasen (unter 0·5 Mm. Druck) erhält man bei Ausschluss der Alternirung eine Überführung von Metalltheilchen der Spitze zur Metallplatte durch negativ elektrische Entladung, das sogenannte Platiniren.

Gemischte Figuren, welche gleichzeitig aus positiven und negativen Formelementen bestehen, werden durch alternirende Entladungen erzeugt. Bei der Leidnerflasche oder Batterie ist die Mischung ohne Einschaltung eines Widerstandes so stark, dass die Figuren nicht mehr als positiv oder negativ benannt

werden können. Durch Einschaltung einer Luftstrecke kann man bei der Leidnerflasche sowohl, wie bei dem Inductionsapparate, die Alternirung theilweise oder gänzlich beseitigen und erhält dem entsprechend mehr oder weniger reine Figuren. Bei der Influenzmaschine macht sich ausser der alternirenden Entladung auch noch gleichzeitig eine mehrfache Entladung geltend, wodurch blumenblattähnliche und andere Formen der elektrischen Ringfiguren erhalten werden. Auch die Reibungselektrisirmaschine ist nicht ganz frei von Alternirung, jedoch lassen sich die mit derselben erzeugten Figuren deutlich unterscheiden. Die alternirende Entladung in den verschiedenen Fällen constatirten wir nicht nur durch die Zusammensetzung der Figuren selbst, sondern auch durch directe Beobachtung der Lichterscheinung während der Entladung.

Die Einwirkung des Magnetes konnten wir bei allen vier Formelementen nachweisen; sie werden sämmtlich äquatorial und einseitg nach jener Seite verschoben und in die Länge gezogen, nach welcher ein Stromelement im Sinne der Entladung durch den Magnet nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze abgelenkt wird. Die Aufreissungsscheibe und die Oxydringe zeigen hiebei Eiformen, die nach aussen spitz zulaufen, während die Ovalen der blanken Scheiben und des darüber schwebenden Glimmlichtes nach aussen hin sanft abgerundet sind. Daraus, dass die centrale Aufreissungsscheibe durch den Magnet eine Ablenkung erleidet, sieht man sich nach dem über das Wesen derselben oben Gesagten veranlasst, deren Formveränderung als eine directe elektromagnetische Einwirkung auf das positiv elektrische Potential in der Grenzfläche des Metalls selbst zu betrachten. Für die Ablenkung der Oxydringe genügt es eine elektromagnetische Einwirkung auf die über der Platte befindlichen, Elektricität überführenden Theilchen anzunehmen. Merkwürdig ist, dass das negative Formelement: die blanke Scheibe und das ihr entsprechende Glimmlicht auf einer Platte ebenso wie die positiven Formelemente äquatorial und einseitig in die Länge gezogen wird, dass daher hier jener Gegensatz im magnetischen Verhalten nicht wahrgenommen wird, welchen Plücker am positiven und negativen Lichte in Geissler'schen Röhren unter Anwendung von Drahtelektroden entdeckt und kurz dahin

ausgesprochen hat, das Büschellicht folge den gewöhnlichen elektromagnetischen Gesetzen, während das Glimmlicht sich in die magnetischen Kraftlinien, welche durch die Polenden und die Elektrode gehen, einstelle. Die Thatsache endlich, dass die Ablenkung nach dem Biot-Laplace'schen Gesetze auch auf jene Metalltheilchen wirkt, aus denen die Aufstreuungsringe gebildet sind, führt zu dem Schlusse, dass dieselben durch positiv elektrische Entladung losgerissen und auf der Platte ausgestreut werden.

Durch diese hier in Kürze zusammengefassten Ergebnisse unserer Untersuchungen sehen wir uns veranlasst, die Entstehung der elektrischen Ringfiguren, gegenüber den Eingangs skizzirten Theorien der früheren Forscher in folgender Weise zu erklären.

Die elektrischen Ringfiguren entstehen nur durch zwei Wirkungen des von einer Metallspitze zu einer Metallplatte übergehenden elektrischen Funkens, nämlich einerseits durch Losreissung von Metalltheilchen der Spitze oder Platte unter dem ausschliesslichen Einflusse des positiven Potentials und andererseits durch elektrochemische Zersetzung des in der Luft oder dem Gase enthaltenen Wasserdampfes, welche bei positiver Platte Oxydation, bei negativer Reduction bedingt. Von der ersteren Wirkung des Funkens rühren her die centralen Aufreissungsscheiben, wie auch die Aufstreuungs- und Condensations-Ringe; durch die zweiterwähnte werden die Oxydringe und die blanken Scheiben gebildet. Da aus diesen vier Formelementen alle elektrischen Ringfiguren zusammengesetzt sind, so ist hiedurch deren Erklärung gegeben.

Erläuterung der Abbildungen.

1. Centrale Aufreissungsscheiben. (Positive Figuren.)

Fig. 1. Bei 4 Atmosph. Luftdruck, 3 Mm. Distanz, 5 Min. Stromdauer.
„ 2. „ 1 „ „ 3 „ „ 5 „ „

2. Oxydringe. (Positive Figuren.)

Fig. 3. Durch Wegblasen der Aureole entstanden.
„ 4. Bei 745 Mm. Luftdruck } 3 Mm. Distanz, 10 Min. Stromdauer.
„ 5. „ 300 „
„ 6. „ 150 „
„ 7. In trockener Luft } 745 Mm. Luftdruck, 15 Min. Stromdauer, 3 Mm. Distanz.
„ 8. In nicht getrockneter Luft
„ 9. Beim Maximum der Feuchtigkeit

3. Blanke Scheiben. (Negative Figuren.)

Fig. 10. Bei 1·25 Mm. Luftdruck } 10 Mm. Distanz, 15—25 Min. Stromdauer.
„ 11. „ 2·5 „
„ 12. „ 40·0 „
„ 13. „ 160 „
„ 14. „ 190 „
„ 15. „ 300 „
„ 16. „ 600 „
„ 17. „ 750 „

4. Aufstreuungs- und Condensationsringe.

In Wasserstoffgas, mit Ruhmkorff und Leidnerflasche, auf Kupferplatten.

Fig. 18. Mit Aluminiumspitze. Farbe: weisslich.
„ 19. „ Eisenspitze. „ rothbraun.
„ 20. „ Platinspitze. „ violettbraun.
„ 21. „ Kobaltspitze. „ violettbraun.
„ 22. „ Silberspitze. „ tiefschwarz, Aussenkreis: grau.
„ 23. „ Bleispitze. „ dunkelblau, veränderlich.
„ 24. „ Antimonspitze. „ graublau, Aussenkreis: braunschwarz.
„ 25. „ Palladiumspitze. „ tiefschwarz.
„ 26. Ohne Leidnerflasche. Platinspitze auf Platinplatte. Farbe grau.

derun...

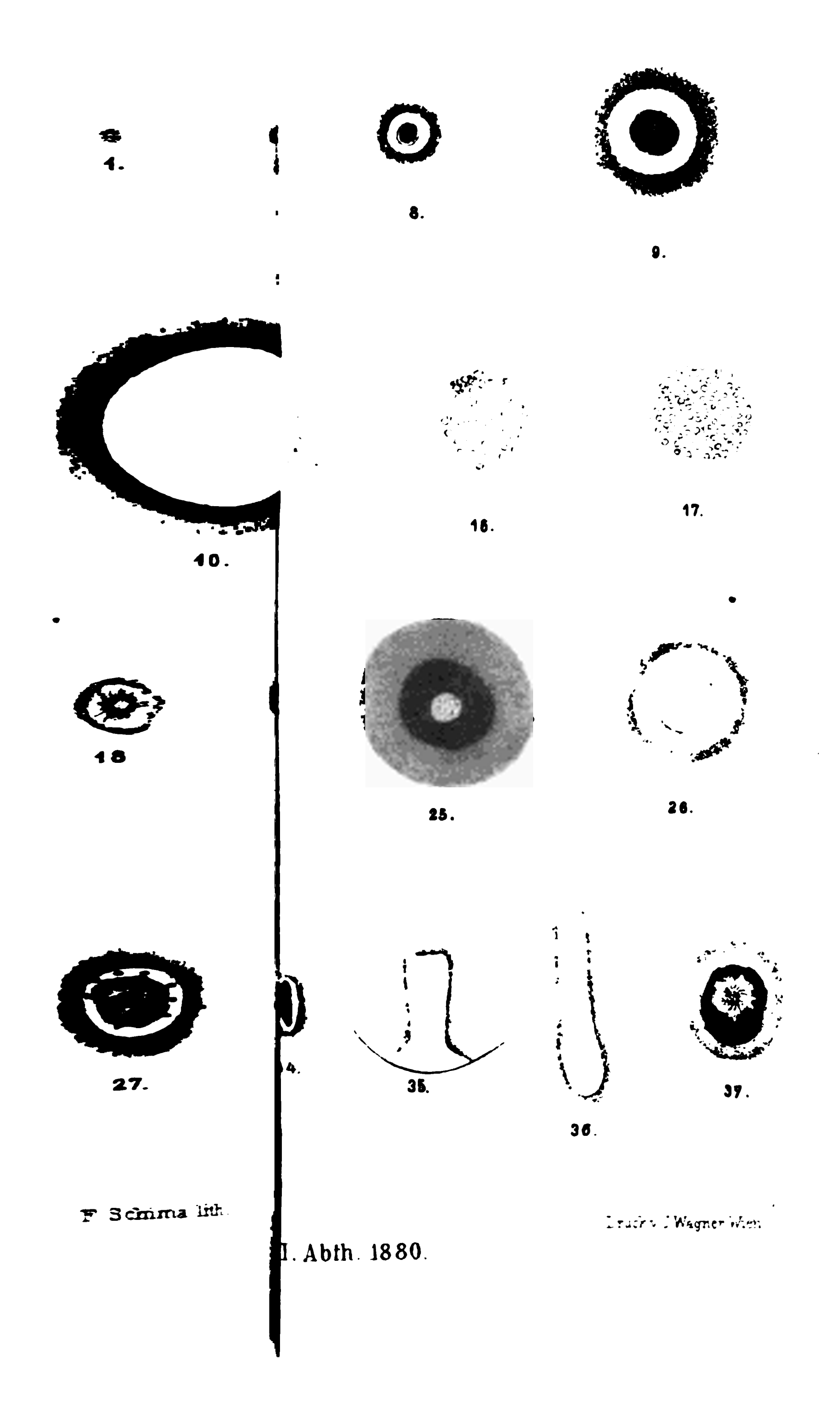
5. Gemischte Figuren.

Fig. 27. Mit dem Inductionsapparat.
„ 28. } Mit der Holtz'schen Influenzmaschine.
„ 29.

6. Durch den Magnet abgelenkte Figuren.

Fig. 30. Aufreissungsscheiben mit verschieden starken Magnetkräften.
„ 31. } Oxydringe.
„ 32. } bei Drucken von 20—0·5 Mm. mit verschieden starken Magn
„ 33. } kräften.
„ 34. Gemischte, sogenannte positive Figur bei gewöhnlichem Luftdru
„ 35. Negative Figur bei 3 Mm. Luftdruck, auf kleiner, runder Platte
„ 36. Negative Figur bei 0·5 Mm. Luftdruck, auf äquatorialem Met streifen.
„ 37. Aufstreuungs- und Condensationsring mit Antimonspitze.

derung durch den Magnet.



F Schima lith.

Druck v. J. Wagner Wien

I. Abth. 1880.

Über die Magnetisirbarkeit des Eisens bei höheren Temperaturen.

Von **Anton Wassmuth,**
Professor an der Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1880.)

1. Es ist eine bekannte, besonders durch die Untersuchungen G. Wiedemann's[1] nachgewiesene Thatsache, dass ein Eisenstab, der zum ersten Male erwärmt wird, unter dem Einflusse einer magnetisirenden Kraft bei höherer Temperatur auch ein grösseres Moment annimmt. Wie stark sich indess dabei die Magnetisirungsfunction k (d. i. das magnetische Moment μ der Gewichtseinheit getheilt durch die magnetisirende Kraft x) und mit ihr die Magnetisirbarkeit des Eisens bei verschiedenen magnetischen Momenten μ ändern, ist bisher noch nicht ermittelt worden.

Es ist ferner ersichtlich, dass durch das Erwärmen die Coercitivkraft des Eisens vermindert und dadurch eben die höheren Momente erzielt werden. Dabei müssen aber auch, wie schon G. Wiedemann (l. c. pg. 623) hervorhebt, die magnetischen Momente der einzelnen Moleküle, ähnlich wie bei permanenten Magneten, abnehmen. Wir werden daher erwarten, dass der Stab bei grossen magnetisirenden Kräften und höherer Temperatur ein kleineres Moment und somit auch ein kleineres Maximum besitze.

Gelingt es, die Magnetisirungscurve, d. i. die Curve, bei der die Ordinaten die Magnetisirungsfunction k und die Abscissen die magnetischen Momente μ darstellen, für verschiedene Temperaturen genau zu ermitteln, so werden nicht allein die obigen Fragen, sondern auch andere damit zusammenhängende ihre Lösung finden. Es schien mir daher wünschenswerth, die Magnetisirungscurve in derselben Weise, wie sie bisher von so vielen

[1] Galv. II. p. 521.

Beobachtern bei gewöhnlicher Temperatur bestimmt wurde, auch für höhere Temperaturen ebenfalls unter Anwendung einer für alle Theile des Eisens constanten magnetisirenden Kraft aufzusuchen und theile ich desshalb die folgenden Versuche mit.

2. Zur Magnetisirung diente eine Spule, bei der auf einer Glasröhre 472 Windungen eines 2·204 Mm. dicken Drahtes in vier Lagen aufgewickelt waren. Die Länge der Spule konnte zu 260 Mm., ihr äusserer Durchmesser zu 39·8 Mm., sowie ihr innerer zu 22·17 Mm. angenommen werden. Berechnet man aus diesen Daten die magnetisirende Kraft X für die Mitte der Axe, so ergibt sich dieselbe in absolutem Maasse für die Stromstärke Eins

$$X = 22{\cdot}65.$$

Diese Kraft ändert sich für die Pole eines 200 Mm. langen Stabes um nicht mehr als $4^0/_0$, so dass sie als nahezu constant für alle Theile des immer dünnen Stabes angesehen werden kann.

Im Innern dieser Spule befand sich eine, zur Aufnahme des Eisenstabes bestimmte, enge Glasröhre, die mittelst einer grossen Anzahl von gut passenden Korkringen festgehalten wurde. Durch diese Vorrichtung wurde zugleich eine allzu schnelle Erwärmung der Spule vermieden.

Die Magnetisirungsspirale stand in westlicher Lage einem aperiodischen Spiegelgalvanometer von Siemens und Halske gegenüber, wobei, da die Nadel auf dem Rückwege in der That nie über die Ruhelage hinausging, ein sehr schnelles und sicheres Ablesen möglich war. Eine zweite Spule, östlich vom Galvanometer auf einem Holzblocke befestiget, compensirte vollständig die Wirkung der ersten, so dass die mittelst Spiegel und Fernrohr gemessene Ablenkung nur von der Wirkung des magnetisirten Eisenstabes allein herrührte.

Es mag gleich hier erwähnt werden, dass ich mich am Anange und am Ende eines jeden Versuches von der erfolgten Compensation überzeugte, und dass selbst nach starken Erwärmungen der Magnetisirungsspule die Compensation nie gestört war. Der Grund dieser Erscheinung mag wohl in dem geringen Durchmesser und in der grossen Entfernung der Spule vom Galvanometer zu suchen sein.

Ein Universalwiderstandskasten und eine Tangentenboussole —ebenfalls von Siemens und Halske—dienten zur Regulirung und Messung der Ströme. Der Reductionsfactor für die letztere wurde auf elektrolytischem Wege bestimmt und dafür als Mittel aus unter einander sehr gut stimmenden Beobachtungen der Werth 6·4 gefunden.

Den Strom lieferten vier grosse Kohlenelemente, die mir nebst einigen anderen Hilfsapparaten von meinem Collegen Professor Handl freundlichst überlassen worden waren. Ein Quecksilbercommutator gestattete den Strom umzukehren.

Der Eisenstab wurde durch ihn umströmendes heisses Öl auf höhere, nahezu constante Temperaturen gebracht. Dasselbe floss nämlich continuirlich aus einem durch eine Lampe stark erhitzten Kupferkessel mit Hilfe einer kleinen Hebervorrichtung in die enge Glasröhre und erwärmte so den darin liegenden Eisenstab. Das austretende Öl wurde in kurzen Intervallen wieder in den Kessel gegossen, und so bald im Innern der Glasröhre eine ziemlich constante Temperatur hergestellt. Dieser Zustand wurde mit Hilfe zweier Thermometer erkannt, von denen das eine vor, das andere hinten der Spule mittelst *T* Röhren eingeschaltet war.

Ich muss gleich hier bemerken, dass selbst dann, wenn durch das Aufgiessen des kälteren Öls ein geringes Sinken der Temperatur eintrat, die Ablenkungen bei constantem Strom nicht merklich geändert wurden.

Um ganz sicher zu sein, dass während des Versuches durch das fliessende Öl die Mitte des Eisens nicht verschoben wurde, war um diese Stelle ein wiederholt in heisses Öl getauchter Seidenfaden mehrmals gewunden und äusserlich so befestigt, dass er in Folge der Strömung gespannt wurde. Da der Stab in seiner Mitte auflag, so konnte man auch mit einiger Sicherheit annehmen, dass in Folge der Ausdehnung durchs Erwärmen diese Stelle ihren Platz nicht änderte.

Die Beobachtungen wurden meistens Abends durchgeführt, da sich dann die Ruhelage des Magnets am Galvanometer durch längere Zeit als constant erwies. Ich verfuhr dabei in folgender Weise: Nachdem ich unter Anwendung des stärksten Stromes die vollständige Compensation hergestellt hatte, brachte ich den frisch geglühten und vom Hammerschlag gereinigten Eisenstab in die

enge Glasröhre, spannte den Seidenfaden und liess nun zuerst kaltes Öl hindurchströmen, während der Stab, ohne den Strom zu öffnen, immer stärkeren, doch nur in einem Sinne wirkenden, magnetisirenden Kräften ausgesetzt wurde. Das Anwenden entgegengesetzt gerichteter Ströme unterblieb nämlich aus dem Grunde, weil dadurch immerhin eine Änderung der Coercitivkraft herbeigeführt werden konnte. Doch mag bemerkt werden, dass die Spule nahezu senkrecht zum magnetischen Meridian lag.

War hierauf die grösste Stromstärke erreicht, so wurde diese durch Einschalten von immer grösseren Widerständen, ohne indess dabei die Ablenkungen weiter zu notiren, und durch schliessliches Öffnen der Leitung auf Null gebracht, so dass die noch vorhandene Ablenkung ein Maass für den stets auftretenten permanenten Magnetismus gab. Um auch diese Spur von Magnetismus wegzuschaffen, wurden so lange schwache Ströme von wechselnder Richtung durch die Spule geschickt, bis die frühere Ruhelage eintrat.

Das Öl ward hierauf erhitzt und die nun steigenden Temperaturen in kurzen Zeiträumen abgelesen. Es zeigte sich indess bald, dass es vollständig genügte, wenn das kalte Öl nur etwa eine Minute lang durch die enge Röhre strömte und hierauf der Zufluss desselben während des ersten Theils des Versuches mittelst einer Klemmschraube unterbrochen wurde. Man war dadurch in den Stand gesetzt, frühzeitig mit dem Erhitzen des Öls beginnen zu können, nur wurde dann das schon warme Öl bei dem ersten Einströmen sehr langsam durch das Glasrohr geleitet. Hatte so die Beobachtung der Magnetisirung des kalten Stabes ungefähr 6 Minuten in Anspruch genommen, so waren weitere 4 bis 6 Minuten nöthig, um das nun continuirlich fliessende Öl auf eine höhere, constante Temperatur zu bringen, worauf dann die Magnetisirung des heissen Stabes in ungefähr 5 Minuten beendet war.

Da sich aus dem Öle bei nahe 192° eine Menge, der Gesundheit nachtheiliger Zersetzungsproducte bildete, so war es trotz der geringen Distanz des Kessels von der Spule nicht möglich, die Temperatur des Stabes, wofür das Mittel aus den Ablesungen an den zwei Thermometern genommen wurde, höher als 146° zu bringen. Nimmt man die ursprüngliche Temperatur sehr nahe zu

20° an, so beträgt somit die auf diese Art erreichte Temperaturserhöhung ungefähr 126°. So wünschenswerth nun auch die Erreichung höherer Temperaturen wäre, [1] so lassen doch die nun folgenden Versuche den Einfluss der Erwärmung deutlich erkennen.

3. Zur Anwendung gelangte nach mehreren Vorversuchen zuerst ein cylindrischer und an den Enden abgerundeter Stab (I) vom Gewichte $p = 9123$ Mgr., der 222 Mm. lang und nahe 2·6 Mm. dick war. Ausgeglüht und abgerieben, wurde er in die Spule gelegt, so dass die Entfernung r seiner Mitte von der Drehungsaxe des Spiegels 625 Mm. betrug. Das Fernrohr mit der Scala befand sich in einer Distanz s von 3740 Mm. von derselben Axe und gab die Ablenkungen n in Millimetern. Der grösste Fehler bei dieser Bestimmung lag jedenfalls unter 0·5 Mm., während die Tangentenboussole bis auf 0°2 sichere Ablesungen (φ) gestattete.

Die Beobachtungen ergaben für die Temperaturen:

$t_0 = 20°$ C.		und für	$t = 146°$	
$\varphi =$ 2°5,	$n =$ 2·5 Mm.		$\varphi =$ 2°4,	$n =$ 8·5 Mm.
3·6	5		3·6	12
6·6	12·5		6·7	25·5
12·6	44·5		12·6	65
19·4	92		19·6	115·5
26·75	140		26·7	160·5
41·7	227·5		41·75	235·5
55·4	283		55·4	285·5
62·6	305		62·65	305·5
70·3	331		70·1	328
74·5	345		74·55	342
76·2	351		76·2	348·5
0	80		0	67·5

Mit Hilfe einer kleinen Tabelle wurden aus den beobachteten Grössen n unmittelbar die Tangenten des Drehungswinkels α des Spiegels berechnet und unter Annahme des Werthes $H = 2·15$ für die horizontale Componente nach bekannten Regeln das magnetische Moment μ und die Magnetisirungsfunction k für ein Milligramm bestimmt.

[1] Anm. Die Anwendung von heisser und trockener Luft scheint hiezu sehr geeignet zu sein, obwohl meine bisherigen Versuche in dieser Richtung hinter denen mit Öl zurückblieben.

Ich erhielt so folgende Werthe:

$t_0 = 20°$		$t = 146°$	
μ_0	k_0	μ_t	k_t
9·6	1·520	32·7	5·384
19·2	2·109	46·2	5·063
48·1	2·825	98·1	5·762
171·1	5·284	250·0	7·719
353·9	6·936	444·2	8·610
538·4	7·372	617·1	8·470
874·0	6·770	904·5	6·995
1086·7	5·175	1097·8	5·222
1171·0	4·190	1173·0	4·188
1270·6	3·140	1260·0	3·148
1323·7	2·534	1312·5	2·504
1347·0	2·283	1337·0	2·267

In einer Zeichnung wurden nun die beiden Magnetisirungscurven in der Weise dargestellt, dass als Abscissen die Werthe von $\frac{\mu}{4}$ und als Ordinaten die von $\frac{k}{4}$. 100 aufgetragen erscheinen.

Hieraus ergab sich, was auch unmittelbar aus den obigen Daten erhellt, dass der Stab für kleinere magnetisirende Kräfte bei höherer Temperatur eine grössere Magnetisirbarkeit (ein grösseres k) besitzt, dass ferner das Maximum dieser Magnetisirbarkeit (der sogenannte Wendepunkt) bei höherer Temperatur schon viel früher, d. i. für kleinere magnetisirende Kräfte eintritt und dass schliesslich die Curve für den wärmeren Stab einem kleineren Grenzwerthe zustrebt. Der Eisenstab hat somit bei höherer Temperatur ein kleineres Maximum.

Das gleiche Verhalten zeigte ein zweiter Eisenstab (II_a), den ich aus einem viel dickeren durch Feilen erhalten hatte, und der ebenso lang wie der erste Stab war. Sein Gewicht ergab sich zu $p = 10288$ Mgr., während r und s die obigen Werthe behielten.

Ich fand so:

für $t_0 = 20°$			
φ	n	μ	k
1°6	1	3·4	0·843
2·6	3	8·9	1·347
3·7	5·5	18·4	1·965
6·85	14	47·7	2·743
12·5	38	129·6	4·034
19·2	81·5	277·6	5·501
26·2	133·5	454·9	6·380
40·3	231·5	788·4	6·415
53·0	300	1021·0	5·309
59·35	330	1123·3	4·593
67·0	368	1251·4	3·666
70·5	389	1322·9	3·234
71·2	392	1333·2	3·133
71·45	394	1340·0	3·104
0	106		

und für $t = 131°$			
φ	n	μ	k
2°55	8	27·3	4·228
3·5	13·5	45·7	5·156
6·85	29	98·9	5·681
12·6	66	225·1	6·949
19·65	121	412·6	7·975
26·8	174·5	594·7	8·125
41·2	258	878·5	6·925
54·3	315	1072·0	5·317
61·2	343·5	1168·8	4·435
68·8	379	1289·0	3·451
72·75	402	1366·6	2·929
73·5	405	1376·7	2·815
73·7	407	1383·7	2·793
0	98		

Analog verhielt sich ein Stab (II_b) (von derselben materiellen Beschaffenheit wie II_a), dessen Gewicht $p = 10347$ Mgr. betrug.

Ich erhielt:

$t_0 = 20°$			
φ	n	μ	k
2°5	3·5	11·9	1·875
3·6	6·0	20·3	2·232
6·7	12·5	42·4	2·491
12·45	41·0	139·0	4·346
19·2	91·5	310·2	6·149
26·3	151·0	512·0	7·150
40·6	259·0	877·0	7·064
53·55	326·5	1105·0	5·633
60·3	355·5	1202·3	4·735
67·8	392	1325·7	3·735
71·75	411	1389·3	3·163
73·35	420·5	1421·3	2·934
0	108·5		

$= 130°$			
φ	n	μ	k
2°4	5	17·0	2·792
3·5	10	33·9	3·827
6·75	29	98·3	5·735
12·5	74·5	252·6	7·864
19·2	134·5	456·1	9·039
26·3	194	657·8	9·188
40·65	283	958·1	7·702
54·0	334	1130·5	5·669
60·7	360	1218·0	4·718
68·5	394	1332·7	3·624
72·0	412	1393·0	3·124
0	98		

Zum Schlusse mögen noch die Beobachtungen an einem vierten Stabe (II_c) vom Gewichte $p = 10020$ Mgr. und von derselben materiellen Beschaffenheit, wie die beiden vorhergehenden, erwähnt werden.

Es ergab sich:

$t_0 = 20°$			
φ	n	μ	k
2°5	3	10·5	1·660
3·6	4	14	1·536
6·6	9	31·5	1·880
12·3	21	73·5	2·328
19·0	70	245·1	4·912
25·9	127	444·7	6·320
39·7	238	831·8	6·916
52·0	307	1072·8	5·785
58·4	332	1160	4·926
66·0	367	1281·5	3·938
70·3	388	1355	3·348
71·75	394	1376	3·132
0	100		

$t = 140°$			
φ	n	μ	k
2°3	3	10·5	1·805
3·5	6	21·0	2·370
6·6	14	49·0	2·924
12·3	58	203·0	6·429
19·0	113	395·6	7·930
26·0	172	602·2	8·522
39·8	266	929·8	7·703
52·0	315	1100·8	5·936
58·6	338	1180·8	4·973
66·3	369	1288·2	3·903
70·3	386	1347·8	3·331
72·0	393	1372·5	3·079
0	86		

4. Es wurden nun auch für diese 3 Stäbe die Magnetisirungscurven construirt und aus diesen 4 Versuchsreihen folgende Schlüsse gezogen:

Bezeichnet man mit m_0 und m_t die den einzelnen Temperaturen entsprechenden Maxima der magnetischen Momente, so finde ich aus der Zeichnung:

Für den Stab:

$$\begin{aligned} \text{I} &: m_0 = 389\times4 = 1556, \quad m_t = 377\times4 = 1508 \\ \text{II}_a &: m_0 = 450\times4 = 1800, \quad m_t = 435\times4 = 1740 \\ \text{II}_b &: m_0 = 442\times4 = 1768, \quad m_t = 428\times4 = 1712 \\ \text{II}_c &: m_0 = 440\times4 = 1760, \quad m_t = 422\times4 = 1688 \end{aligned}$$

Für die Abnahme des Maximums d. i. für, $\frac{m_0-m_t}{m_0}$ ergeben sich somit die Werthe:

$$0\cdot031, \quad 0\cdot033, \quad 0\cdot031 \text{ und } 0\cdot039,$$

woraus als Mittel 0·0335 resultirt. Es folgt:

I. Bei der angewandten Temperaturserhöhung (im Mittel von 118°) nimmt das Maximum nahe um 3% ab.

Nennt man ferner x_0 und x_t die Abscissen und k_0 sowie k_t die Ordinaten der Wendepunkte von je zwei zusammengehörigen Curven, so ergeben sich (näherungsweise) die Werthe,

für den Stab:

Nr.	x_0	k_0	x_t	k_t	$x_0 k_0$	$x_t k_t$
I	540	7·42	480	8·58	4007	4119
II$_a$	620	6·64	520	8·20	4118	4264
II$_b$	680	7·36	560	9·28	5189	5196
II$_c$	700	7·04	604	8·52	4928	5146

woraus man wohl mit einigem Rechte auf die Giltigkeit der Gleichung: $x_0 k_0 = x_t k_t$ schliessen kann.

Bestimmt man aus diesen Daten das Verhältniss der Abscisse des Wendepunktes zu dem zugehörigen Maximum, d. i. die Grössen:

$$\varepsilon_0 = \frac{x_0}{m_0} \text{ und } \varepsilon_t = \frac{x_t}{m_t},$$

so erhält man für den Stab:

$$\begin{aligned} \text{I} &: \varepsilon_0 = 0\cdot347, \quad \varepsilon_t = 0\cdot318 \\ \text{II}_a &: \varepsilon_0 = 0\cdot345, \quad \varepsilon_t = 0\cdot299 \\ \text{II}_b &: \varepsilon_0 = 0\cdot385, \quad \varepsilon_t = 0\cdot327 \\ \text{II}_c &: \varepsilon_0 = 0\cdot395, \quad \varepsilon_t = 0\cdot358 \end{aligned}$$

so dass also die Beobachtungen eine entschiedene Abnahme dieses Verhältnisses ε anzeigen. Ich finde so die Regel:

II. Der Abnahme des Maximums entspricht eine verhältnissmässig stärkere Verminderung der Abscisse des Wendepunktes. Zugleich nimmt die Ordinate dieses Punktes mit der Temperaturerhöhung in demselben Verhältnisse zu, wie seine Abscisse abnimmt.

Wir sehen also, dass das Maximum der Magnetisirbarkeit — dargestellt durch das Maximum der Magnetisirungsfunction k — schon bei kleineren Momenten eintritt, aber auch entsprechend grösser erscheint.

Ein ebenfalls bemerkenswerther Punkt ist der Durchschnittspunkt beider Curven, dessen Abscisse ich mit μ_x bezeichnen will. Ich finde so für den Stab:

$$\begin{array}{llll} \text{I} & : \mu_x = 295\times 4 = 1180 & \text{und somit } \frac{\mu_x}{m_0} & = 0\cdot 758 \\ \text{II}_a & : \mu_x = 334\times 4 = 1336 & \text{,, ,, ,,} & = 0\cdot 742 \\ \text{II}_b & : \mu_x = 319\cdot 4 = 1276 & \text{,, ,, ,,} & 0\cdot 722 \\ \text{II}_c & : \mu_x = 323\cdot 8 = 1292 & \text{,, ,, ,,} & 0\cdot 734, \end{array}$$

somit im Mittel 0·74 d. i. nahe $^3/_4$ für den Quotienten $\frac{\mu_x}{m_0}$.

III. Die Abscisse des Durchschnittspunktes beider Curven beträgt somit für die angewandte Erwärmung sehr nahe $^3/_4$ des jeweiligen Maximums.

Untersuchen wir schliesslich die Änderungen der Magnetisirungsfunction mit der Temperatur, so stehen dieselben im einfachen Zusammenhange mit den Zu- oder Abnahmen der magnetischen Momente μ, wenn nur letztere von dem Durchschnittspunkte beider Curven aus gezählt werden.

So ist z. B. für den Stab I:

$\frac{1}{4}\mu$	$q_1 = \frac{\mu_x - \mu}{m_0}$	$\frac{1}{4}k_0$	$\frac{1}{4}k_t$	$q_2 = \frac{k_t - k_0}{k_0}$	$\rho = \frac{q_2}{q_1}$
50	+0·628	1·410	1·780	+0·262	0·417
75	0·565	1·645	2·025	0·231	0·409
100	0·501	1·780	2·135	0·200	0·402
125	0·437	1·835	2·155	0·174	0·399
150	0·373	1·830	2·130	0·164	0·430
175	0·309	1·790	2·030	0·134	0·434
200	0·244	1·740	1·900	0·092	0·377
225	0·180	1·650	1·755	0·064	0·356
250	+0·115	1·465	1·540	+0·051	0·444

und somit im Mittel $\rho = 0\cdot4076$, d. i. ungefähr $0\cdot41$, wie auch die Construction leicht ergibt. Werden nämlich die Werthe von q_1 als Abscissen und die von q_2 als Ordinaten aufgetragen, so erhält man nahe eine Gerade, für welche die Richtungstangente den angegebenen Werth ρ besitzt. Bedenkt man überdies, dass die Bestimmung der Werthe von k immerhin etwas unsicher ist und dass nur aus jenen Versuchen, bei denen die Differenz $k_t - k_0$ ziemlich gross ist, auch ρ sicher ermittelt werden kann, so wird man gewiss die Gleichung:

$$\frac{k_t - k_0}{k_0} = \rho \frac{\mu_x - \mu}{m_0},$$

innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen als richtig ansehen müssen. In der That bestätigen dies die Beobachtungen an den übrigen Stäben, indem ich ebenso erhalte für den Stab:

$$\mathrm{II}_a : \rho = 0\cdot55$$
$$\mathrm{II}_b : \rho = 0\cdot63$$
$$\mathrm{II}_c : \rho = 0\cdot62.$$

Diese 3 letzten Werthe stimmen wohl desshalb nahe überein, weil in diesen Fällen sich auch die materielle Beschaffenheit der Stäbe wenig änderte. Wir können daher sagen:

IV. Innerhalb der angewandten Temperaturen entsprechen den percentuellen Änderungen der Magnetisirungsfunction proportionale Zu- oder Abnahmen der Momente, falls letztere vom Durchschnittspunkte beider Curven an gezählt werden.

Ich habe mir viele Mühe gegeben, die vorhandenen Gleichungen für die Magnetisirungscurve den Beobachtungen anzupassen und besonders durch passende Wahl der Constanten in der Formel von Stefan[1] (für den Stab I) unter Berücksichtigung der Verschiebung des Wendepunktes eine ziemliche Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erzielt. Da indessen die absoluten Werthe der Grössen k trotz aller angewandten Sorgfalt immerhin noch etwas ungenau sein dürften, so müssen wohl hiezu noch weitergehende Versuche abgewartet werden.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit der von G. Wiedemann (l. c. pg. 623) gegebenen Theorie, so erkennt man sofort die gute Übereinstimmung derselben. Der Verminderung der Coercitivkräfte entspricht für kleinere magnetisirende Kräfte eine Zunahme der Magnetisirbarkeit, deren Maximum um so früher eintritt, je höher die Temperatur ist.

Gleichzeitig findet eine Abnahme der Momente der einzelnen Moleküle statt, die sich schliesslich, d. i. für bedeutende Kräfte durch die Verminderung des Maximums kund gibt.

5. Wird ein Stab wiederholt erwärmt, langsam abgekühlt und wieder bei verschiedenen Temperaturen magnetisirt, so tritt bekanntlich endlich ein stationärer Zustand ein. Er charakterisirt sich dadurch, dass die beiden Magnetisirungscurven einander näher rücken, so dass also für geringe Magnetisirungen die Magnetisirbarkeit des kalten Stabes zu =, die des warmen abgenommen hat und wiederholte Temperaturänderungen keine Änderung in der Lage der Curven hervorbringen. Von den vielen Versuchen, die ich in dieser Hinsicht durchgeführt habe, möge noch eine Beobachtung an den vorher 12mal erwärmten und magnetisirten Eisenstab II_a erwähnt werden.

---

[1] J. Stefan, Zur Theorie der magnetischen Kräfte. Sitzb. d. kais. Akad. 69. Bd., pg. 43.

Dieselbe ergab nämlich, ziemlich constant:

μ_0	k_0	μ_t	k_t
13·6	2·156	29·0	4·582
27·3	2·912	44·3	4·862
76·7	4·509	92·1	5·409
202·9	6·164	225·0	6·836
381·9	7.322	409·2	7·802
540·4	7·320	572·8	7·660
820·6	6·313	844·5	6·384
1043·2	4·987	1065·2	4·942
1162·0	4·212	1179·0	4·109
1301·0	3·223	1321·0	3·068
1380·0	2·695	1402·2	2·521
1407·3	2·531	1429·2	2·369

Vergleicht man damit die oben für denselben Stab erhaltenen Werthe, so findet man das Gesagte bestätigt.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

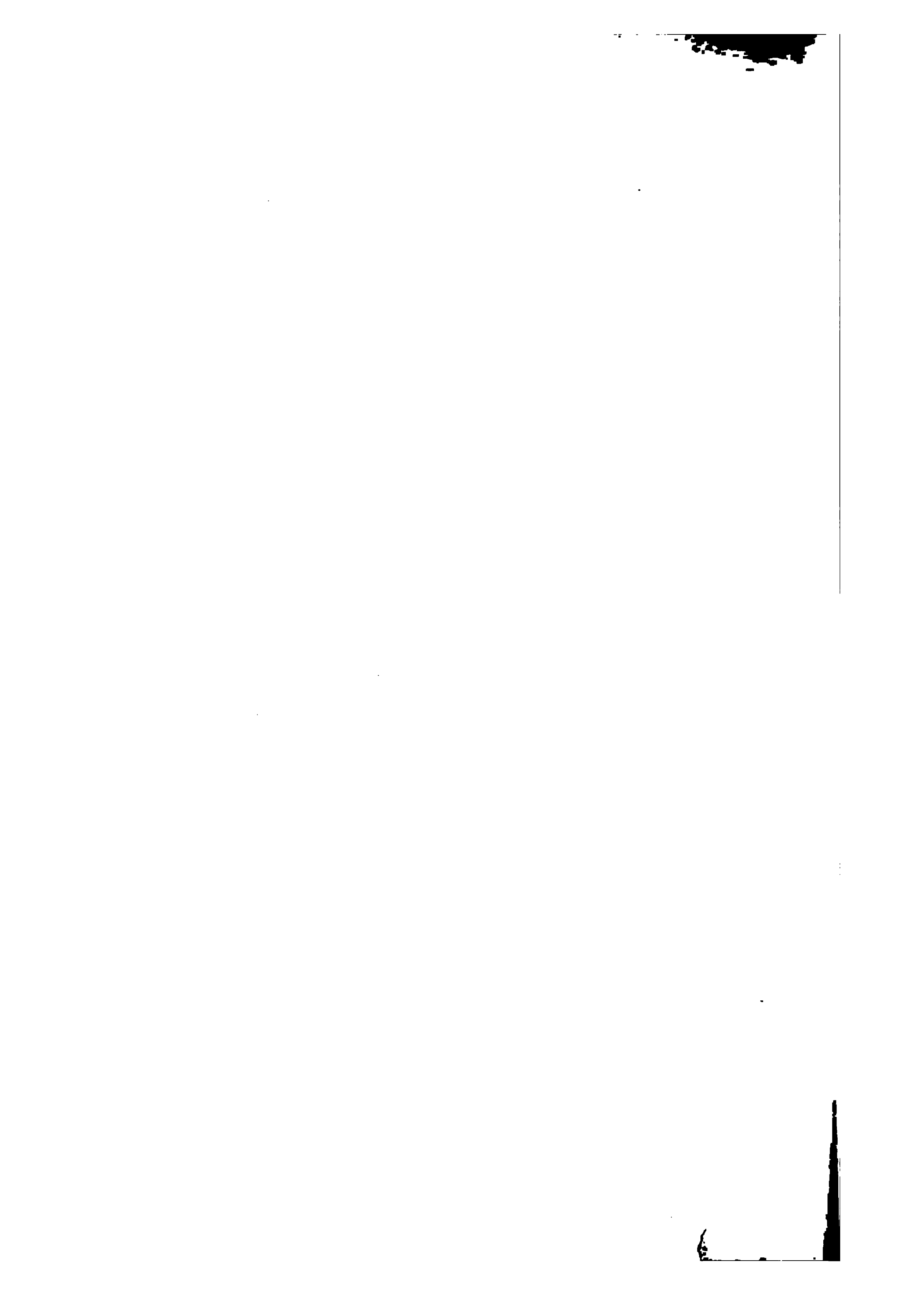
III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften“ herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung, ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.



SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. BAND. II. HEFT.

Jahrgang 1880. — Juli.

(Mit 6 Tafeln und 15 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.



WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1880.

INHALT

des 2. Heftes Juli 1880 des LXXXII. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

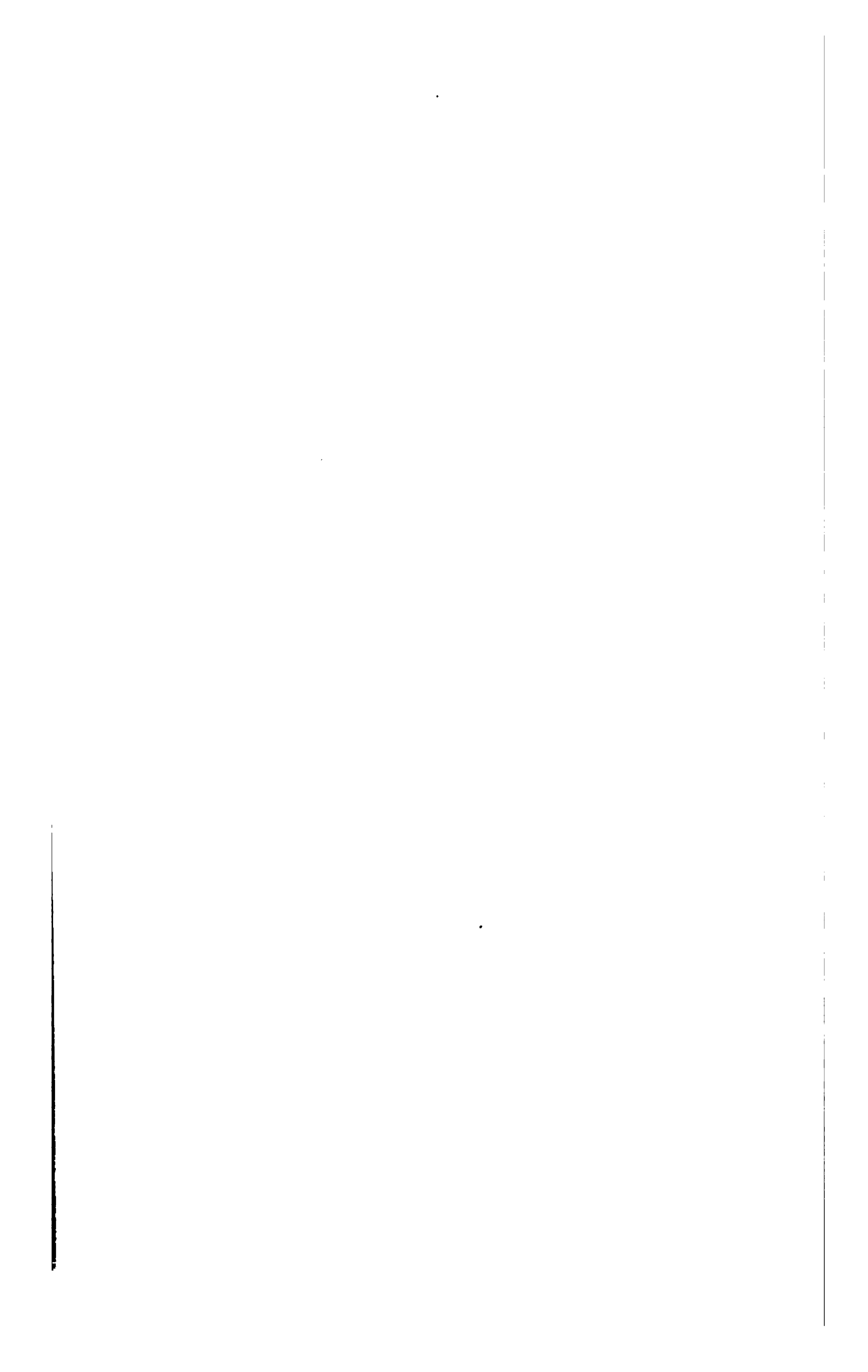
KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. Band. II. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.



XVII. SITZUNG VOM 1. JULI 1880.

Herr Dr. Fitzinger übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes setzt die Akademie in Kenntniss, dass vom 1. Juli d. J. angefangen von der Sternwarte dieses Institutes mittelst eines Glockenapparates das Mittagszeichen für den Meridian Wien regelmässig gegeben werden wird.

Herr Prof. Dr. Ant. Fritsch in Prag übermittelt zehn Pflichtexemplare des eben erschienenen zweiten Heftes des I. Bandes seines mit Unterstützung der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen Werkes: „Fauna der Gaskohle und der Kalksteine der Permformation Böhmens".

Herr A. P. Reyer, k. k. Hauptmann a. D. in Graz, übermittelt für die akademische Bibliothek ein Exemplar seiner arithmethischen Studien über die Eigenschaften einiger Zahlen.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. Tschermak übersendet eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn L. Sipöcz ausgeführte Untersuchung, betitelt: „Beitrag zur Kenntniss des Zoisits" für die Sitzungsberichte.

Herr Prof. Dr. C. Toldt in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Die Entwicklung und Ausbildung der Drüsen des Magens".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Berechnung der ganzzahligen Wurzeln unbestimmter quadratischer Gleichungen mit zwei Unbekannten aus den für letztere gefundenen Brüchen nebst den Kriterien der Unmöglichkeit einer solchen Lösung", von Herrn Professor A. Kunert in Wien.

2. „Zur Theorie der Abel'schen Integrale", von Herrn Norbert Herz in Wien.
3. Nachschrift zur Abhandlung: „Beitrag zur Erklärung des Zöllner'schen Radiometers", von Herrn Dr. J. Puluj in Wien.

Der Secretär legt ferner ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität von Herrn Dr. Gustav Jurie, Docenten an der Wiener Universität, vor.

Herr Hofrath Prof. Dr. Richard Heschl in Wien stellt das Ansuchen um Eröffnung des in der Sitzung der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe am 10. Juni l. J. vorgelegten versiegelten Schreibens, welches das Motto trägt: „Minima non curabat Praetor", und um die Veröffentlichung seines Inhaltes.

Der Secretär überreicht eine im physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchung: „Über die Absorption strahlender Wärme in Gasen und Dämpfen", von den Herren Ernst Lecher und Josef M. Pernter."

Herr Prof. Dr. Ernst v. Fleischl in Wien überreicht eine Abhandlung: „Über eine optische Eigenschaft der Cornea".

Herr Dr. G. L. Ciamician in Wien überreicht eine im physikalischen Cabinete des Herrn Prof. Pierre an der technischen Hochschule und im chemisch-physikalischen Institut des Herrn Prof. Loschmidt von ihm ausgeführte Arbeit, betitelt: „Spectroskopische Untersuchungen".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique: Bulletin. 49e année, 2e série, tome 49. Nr. 4. Bruxelles, 1880; 8°.

Apotheker-Verein, allgem.-österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XVIII. Jahrgang. Nr. 18. Wien, 1880; 8°.

Archiv für Mathematik und Physik. XXV. Theil, 1. Heft. Leipzig, 1880; 8°.

Central-Anstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus: Jahrbücher. Officielle Publication. Jahrgang 1878. N. F. XV. Bd. I. Theil. Wien, 1880; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XC. Nrs. 23 & 24. Paris, 1880; 4°.

Gesellschaft, Deutsche, chemische, zu Berlin: Berichte. XIII. Jahrgang, Nr. 10. Berlin, 1880; 8°.

— gelehrte estnische zu Dorpat: Sitzungsberichte 1878. Dorpat, 1879; 8°.

— physikal.-medicin. in Würzburg: Verhandlungen. N. F. XIV. Band, 3. u. 4. Heft. Würzburg. 1880; 8°.

Greifswald, Universität: Akademische Schriften pro 1879; 39 Stücke, 4° & 8°.

Instituut. koninklijk voor de Taal-, Land- en Volkenkunde van Nederlandsch Indië: Bijdragen. Vierde Volgreeks. Derde Deel. — 3° Stuk. 'S Gravenhage, 1879; 8°.

Journal, the American of Science and Arts. Vol. XIX. Nrs. 114. June, 1880. New Haven; 8°.

— für praktische Chemie, von H. Kolbe. N. F. Band XXI, Nr. 10. Leipzig, 1880; 8°.

Lese-Verein an der k. k. Universität und k. k. technischen Hochschule in Graz: XII. Jahresbericht im Vereinsjahre 1879. Graz; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXVI. Band, 1880. VI. Gotha; 4°.

Museum of Comparative Zoology at Harvard College: Bulletin. Vol. VI. Nr. 4. Cambridge, 1880; 8°.

Museums-Verein für das Fürstenthum Lüneburg: Zweiter Jahresbericht. 1879. Lüneburg, 1880; 8°.

Nature. Vol. XXII. No. 556. London 1880; 4°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". IX° année, 2° série, Nrs. 51 & 52. Paris, 1880; 4°.

Scheffler, Herrmann: Die Naturgesetze. Theil III. 6., 7. und 8. Lieferung. Leipzig, 1880; 8°.

Società, J. R. agraria di Gorizia: Atti e Memorie. Anno XVIII. Nuova Serie. Nrs. 11 & 12. Gorizia, 1879; 8°. — Anno XIX. Nrs. 1—6. Gorizia, 1880; 8°.

Société mathematique de France: Bulletin. Tome VIII. Nr. 4. Paris, 1880; 8°.

— ouralienne d'amateurs des sciences naturelles: Bulletin. Tome V. livr. 2. Ekatherinburg, 1879; gr. 4°.

Society the royal microscopical: Journal. Vol. III. Nr. 3. June, 1880. London; 8°.

— the American geographical: Bulletin. 1879. Nr. 3. New York; 8°. — 1880, Nr. 1: Annual Address of Chief Justice Daly, LC. D.; New York, 1880; 8°.

— the royal of New South Wales: Journal and Proceedings, 1878. Vol. XII. Sydney; 8°.

Université catholique de Louvain: Annuaire de 1877. XLI. annèe. Louvain; 12°.

Verein, elektrotechnischer: Elektrotechnische Zeitschrift. I. Jahrgang 1880. Heft 6, Juni. Berlin, 1880; 4°.

Wiener mediz. Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 25 & 26. Wien, 1880; 4°.

Würzburg, Universität: Akademische Schriften der Jahre 1877 bis 1879. 104 Stücke. 4° & 8°.

Zoologische Station zu Neapel: Mittheilungen. II. Band, 1. Heft. Leipzig, 1880; 8°.

Zur Theorie der successiven quadratischen Transformationen in der Ebene.

Von **S. Kantor.**

Die successive Transformation einer Ebene nach demselben Gesetze ist beim zweiten Grade bisher kaum noch zur Anwendung gelangt, namentlich ist man auf das Problem der cyclischen Transformationen nicht eingegangen. Im Folgenden sind ohne die Absicht, eine Lösung des Problems zu geben, einige Betrachtungen dargelegt, die für die Behandlung der allgemeinen Theorie nützlich sein können und in den einfacheren Fällen schon zu ziemlich interessanten Resultaten führen.

1. Allgemeines. Seien $A'B'C$ und ABC die Hauptdreiecke der beiden sich deckenden Systeme. Die Transformirten der ersteren Punkte nach dem Systeme Σ' hin mögen $A'_1 B'_1 C_1, \ldots A'_n B'_n C_n$, die der anderen nach Σ $A'B'C, \ldots A^n B^n C^n$ sein. Ein Strahlbüschel mit dem Scheitel p ist auf das entsprechende Kegelschnittbüschel in Σ' projectiv bezogen, die von ihnen erzeugte Curve 3. O. K_3 enthält $p, p', A'B'C$ und ist der Ort der Punkte, die mit ihren ersten Transformirten in Σ auf durch p zielenden Geraden liegen. Jedem Punkte der Ebene entspricht eine K_3; die sämmtlichen K_3 bilden ein Netz mit den Grundpunkten $A'B'C'(d)_4$ (wo $(d)_4$ die Doppelpunkte der Ebene sind), die den p einer Geraden entsprechenden K_3 bilden ein Büschel. Die Jacobische Curve des Netzes ist der Ort der Punkte, in denen sich Gerade von Σ und ihre entsprechenden Kegelschnitte von Σ' berühren. Die Einhüllende dieser Geraden ist eine Curve 4. Classe, die von einem Punkte ausgehenden Tangenten sind zugleich die Tangenten, welche von ihm aus an seine K_3 laufen.

Die zu einem d gehörige K_3 hat in ihm selbst einen Doppelpunkt mit Tangenten, welche die Doppelstrahlen der die Haupt-

punktepaare projicirenden Strahlenpaare bilden. Die Geraden durch A setzen sich in die Geraden durch A' und die feste Gerade $B'C'$ um, die K_3 für A besteht daher aus $B'C'$ und einem Kegelschnitte. — Die Curve 4. Classe hat in $(d)_4$ ebenfalls Doppelpunkte. Unter den K_3 eines Büschels liefern die 12 mit einem Doppelpunkte die Schnittpunkte p der zugehörigen Geraden mit der Curve 4. Classe, deren Ordnung daher 12 ist. Die Untersuchung dieser Curve wäre ganz analog jener von Aronhold für die Curve 4. Ordnung[1] zu führen. Umgekehrt aber:

„Hat man ein Netz von Curven 3. Ordnung mit 7 gemeinsamen Punkten $a_1, \ldots a_7$ und weist den Geraden der Ebene die Kegelschnitte zu, welche durch drei feste Punkte a_1, a_2, a_3, und das in der Geraden enthaltene Paar conjugirter Punkte des Netzes gehen, so ist dadurch eine quadratische Verwandtschaft unter den Punkten der Ebene hergestellt, die $a_1 a_2 a_3$ zu einem Hauptdreiecke hat, $a_4 \ldots a_7$ zu Doppelpunkten macht. Die Geraden, welche die Punkte von $a_2 a_3$ mit ihren conjugirten verbinden, schneiden sich in einem Hauptpunkte des anderen Systems, ebenso für $a_3 a_1$, $a_1 a_2$."

2. Man nehme zwei feste Strahlen $h_1 h_2$ durch p. Ein beweglicher Strahl s werde in s' übergeführt, so dass $(s s' h_1 h_2) = k$, und s' in den Kegelschnitt v' nach Σ' transformirt. Die Strahlen s' und die v' erzeugen dann eine Curve 3. O., den Ort der Punkte, die von ihren Transformirten nach Σ durch h_1, h_2 gemäss einem bestimmten Doppelverhältnisse k getrennt werden. Lässt man k alle möglichen Werthe durchlaufen, so beschreibt die Cubik ein Büschel (Scheitel $A'B'C'$, p, p', je zwei Punkte auf h_1, h_2). Ein eben solches Büschel kann man bezüglich Σ' construiren. Durch die gleichen Werthe von k hat man zwischen beiden eine projective Beziehung, deren Erzeugnis nach Abrechnung von h_1, h_2 eine Curve 4. O. ist. Diese Curve, den Ort der Punkte, deren erste Transformirten nach Σ und Σ' auf durch p zielenden Geraden liegen, erhält man auch als Erzeugnis der zwei projectiven Kegelschnittbüschel, in die sich das Strahlbüschel p transformirt. — Durch Transformation dieser Örter nach Σ oder Σ'

---

[1] Monatsberichte der Berliner Akademie. 1864.

erhält man sofort neue Örter, deren Anführung ich jedoch unterlasse.

3. Nimmt man $k = -1$ und die analoge Cubik für ein zweites Geradenpaar $i_1 i_2$, so erhält man ausser $A' B' C'$ sechs Schnittpunkte, daher in Betracht des von $h_1 i_1 h_2 i_2$ gebildeten vollständigen Viereckes: „Es gibt sechs Punkte, die zu ihren Transformirten conjugirt sind bezüglich eines gegebenen Viereckes.“ Dasselbe Resultat erhält man durch Aufsuchung der Punktepaare, die der gegebenen und der durch das Viereck bestimmten involutorischen quadratischen Transformation gemeinsam sind.

Welche Curve wird von den Punkten gebildet, die mit ihrem Transformirten ein conjugirtes Punktepaar bezüglich eines festen Kegelschnittes K bilden? Einer Geraden g entspricht in Σ' eine C_2, die sich nach K in eine C'_2 polarisirt. Zu jedem Punkte p von g gehört eine Tangente τ von C'_2, die g in π schneidet. Von π gehen an C'_2 zwei Tangenten, die auf zwei p führen; es gibt also drei Coïncidenzen von p und π, dies sind Punkte der gesuchten Curve, die von der 3. Ordnung ist und $A' B' C'$ enthält. Diese bezüglich der Kegelschnitte eines Büschels bestimmten Curven bilden selbst wieder ein Büschel. Man findet ferner: „Es gibt 9 Punkte, für welche die Verbindungslinie der Transformirten nach Σ und nach Σ' ihre Polare bezüglich eines festen Kegelschnittes ist.“ „Es gibt 24 Punkte, für welche diese Verbindungslinie die zu ihnen conjugirten Punkte bezüglich zweier beliebiger fester Vierecke enthält.“

4. Die zu einem Punkte gehörigen Curven K_3 und K'_3 schneiden sich ausser in p und $(d)_4$ in vier Punkten, deren erste Transformirte nach Σ, wie nach Σ' auf einer Geraden durch p liegen. Bewegt sich p in einer Geraden, so erzeugen die projectiven Curvenbüschel K_3 und K'_3 diese Gerade und eine Curve 5. Ordnung, welche in $(d)_4$ Doppelpunkte hat, dort die in 1. erwähnten Tangenten besitzt, die sechs Hauptpunkte und das involutorische Punktepaar enthält. Sie ist der Ort der Punkte, die mit ihren ersten Transformirten nach Σ wie Σ' auf einer Geraden liegen.

Die Geraden selbst umhüllen eine Curve 4. Classe, welche die Verbindungslinie der involutorischen Punkte zur Doppeltan-

gente mit diesen Punkten als Berührungspunkten hat. Das Letztere findet man durch Verlegung von p in einen dieser Punkte.

5. Durch Transformation dieses Ortes kann man die Curve erhalten, deren Punkte ihren μ^{ten}, $\mu+1^{ten}$, $\mu+2^{ten}$ Transformirten auf einer Geraden haben.

Analoge Raisonnements liefern folgende Resultate: „Der Ort der Punkte, die mit ihren n^{ten} Transformirten auf durch einen festen Punkt p zielenden Geraden liegen, ist eine Curve 2^n+1ter Ordnung, die in $A'B'C'$ 2^nfache, in $A'_s B'_s C'_s$ 2^{n-s-1}fache Punkte hat, ferner die Doppelpunkte und die Punkte sämmtlicher cyclischer f-punktiger Gruppen enthält, wo f jeden Factor von n oder n selbst bedeutet.“ „Diese Curven, bezüglich sämmtlicher Punkte p der Ebene bestimmt, bilden ein Netz.“

„Der Ort der Punkte, die mit ihren n^{ten} und n_1^{ten} Transformirten nach Σ auf einer Geraden liegen, ist eine Curve $2^n+2^{n_1}+1^{ter}$ Ordnung, die in $A'_s B'_s C'_s$ $2^{n-s-1}+2^{n_1-s-1}$fache Punkte hat, wo für $n<n_1$, $s \gtreqless n$ sein muss. In den Punkten $A'_{n-1}, \ldots A'_{n_1-1}, \ldots B'_{n-1} \ldots$ hat die Curve 2^{n_1-s-1}fache Punkte, und in den Punkten jener cyclischen Gruppen, deren Index ein gemeinsamer Factor von n und n_1 ist, Doppelpunkte.“

„Der Ort der Punkte, die mit ihren n^{ten} Transformirten nach Σ wie nach Σ' auf einer Geraden liegen, ist eine Curve der $2^{n+1}+1^{ten}$ Ordnung, die in $A'_s B'_s C'_s$, sowie in $A_s B_s C_s$ 2^{n-s-1}fache Punkte hat, wo $s \gtreqless n$ sein muss. In den Punkten sämmtlicher cyclischen Gruppen, deren Index ein Factor von n oder n selbst ist, hat die Curve Doppelpunkte.“

„Die Geraden selbst umhüllen eine Curve der $2(2^n-1)(2^{n-1}+1)^{ten}$ Classe. Die Seiten der von den soeben erwähnten cyclischen Gruppen gebildeten Vielecke sind Doppeltangenten der Curve.“

Einige periodische Transformationen.

6. Eine quadratische Transformation heisse periodisch mit dem Index n, wenn jeder Punkt mit seinem n^{ten} Transformirten zusammenfällt. Dies schliesst nicht aus, dass es einzelne Punkte, oder einfach unendlich viele Punkte gibt, die schon mit ihrem f^{ten} Transformirten coïndiciren, wo f ein Factor von n ist. Ander-

wärts habe ich die Anzahl der in jeder quadratischen Transformation enthaltenen cyclischen Gruppen bestimmt und man könnte nun die Bedingungen fordern, damit um eine Gruppe mehr auftrete, also die ganze Ebene sich cyclisch transformirt. Ein anderer Weg ist jedoch für die geometrische Untersuchung vorzuziehen.

Der Kern der Aufgabe ist wohl darin zu suchen, dass man die Lage der beiden Hauptdreiecke derart zu bestimmen hat, dass die gewünschte Periodicität eintritt. Man wird zunächst herbeiführen, dass die quadratische Transformation nach n Anwendungen in eine Collineation übergeht und nachher diese Collineation zu einer Identität machen.

Eine quadratische Transformation ist durch die Annahme der Hauptdreiecke und eines bestimmten Punktepaares pp' festgelegt. Da jedoch auch die Hauptpunkte des einen Systemes in die des anderen übergeführt werden müssen, so wird die Willkürlichkeit dieses Punktepaares bei beliebiger Annahme der Hauptdreiecke zwar hinreichen, um einen Punkt der Ebene zum Gliede einer cyclischen Gruppe zu machen, nicht aber, um die Periodicität der ganzen Transformation zu bewirken.

Wir wollen fünf specielle Lagen der Hauptdreiecke betrachten, in denen die Bedingungen für die Periodicität leichter zu übersehen sind.

7. I. A fällt auf A', B auf B', C auf C'. Das Strahlbüschel in A ist auf sich selbst projectiv bezogen, so dass sich die Strahlen AB und $A'C'$, AC und $A'B'$ entsprechen, die Projectivität ist also eine Involution, deren Doppelstrahlen $\alpha\alpha'$ sein mögen. Die drei Paare Doppelstrahlen der Ecken ABC schneiden sich in vier Punkten, die ein zu ABC conjugirtes Viereck bilden und die Doppelpunkte der Ebene sind. Die Transformation ist eo ipso involutorisch und ist jene bekannte Transformation, welche durch Conjunction der Punkte der Ebene bezüglich eines vollständigen Viereckes entsteht.

8. II. A fällt auf A', B auf C', C auf B'. Das Strahlbüschel A ist wieder projectiv auf sich selbst bezogen, jedoch so, dass AB und AC die Doppelstrahlen sind. Soll nun die Transformation periodisch sein, so muss sie es jedenfalls auch in Bezug auf dieses Strahlbüschel sein, d. h. in A muss eine cyclische Projectivität auftreten. Das Strahlbüschel B ist auf das Büschel B'

projectiv bezogen, so dass BC und $B'A'$, BA und $B'C$ sich entsprechen; sie erzeugen daher einen Kegelschnitt D_b, der in B und C die Geraden BA, CA berührt.

Nun ist zunächst zu bemerken, dass nach der ersten, dritten,... Transformation ein Strahl von B sich in einen Strahl von C und nur nach der zweiten, vierten,... Transformation wieder in einen Strahl von B umwandelt, dass also Transformationen mit einem ungeraden Index der Periode nicht möglich sind. Ein Punkt p von D_b transformirt sich, wie folgt: Man bringt pC znm Schnitt in p' mit dem Nachfolger von pA in seiner cyclischen Gruppe, den Strahl $p'B$ in q' zum Schnitt mit D_b und $q'C$ in p'' mit dem zweiten Nachfolger von pA u. s. w.

Das Doppelverhältniss $B(pp'AC)$ ist gleich $A(pp'BC)$, da sich entsprechende Strahlen auf pC treffen. Ebenso ist

$$C(p'q'AB) = A(p'q'CB)$$

oder

$$C(p'q'BA) = A(p'q'BC),$$

und weil q' auf D_b liegt,

$$C(pq'BA) = B(pp'AC),$$

folglich

$$A(pp'BC) = A(p'q'BC),$$

d. h. q' liegt schon auf dem zweiten Nachfolger von pA und ist daher p''. Ist daher n gerade, so fällt p mit $p^{(n)}$ zusammen, jede Gerade durch B kehrt nach n Transformationen in sich zurück, ebenso jede Gerade durch A und jeder Punkt der Ebene.

Ist aber n ungerade, dann liegt $p_{(n)}$ zwar auf dem Strahle pA, aber da

$$B(pp''AC) = B(p''p^{(n)}AC) = \ldots = B(p^{(n-1)}p^{(n)}AC) = \varepsilon_n,$$

wo ε_n eine n^{te} Einheitswurzel, so ist

$$B(pp^{(n)}AC) = \varepsilon_n^{m-1} = \varepsilon_n{}^{-1}.$$

Man befindet sich dann in $p^{(n)}$ auf jenem Kegelschnitte, auf dem die p', $p^{(n)}$,... angeordnet sind, und erst nach weiteren n Anwendungen der Transformation wird man abermals auf pA und zwar in p sein. Daher:

Die Bedingung, dass diese Transformation periodisch ist, ist nur die Cyclicität der in A auftretenden Projectivität. Oder:

Gibt es in dieser Transformation eine cyclische Gruppe, so ist die ganze Ebene cyclisch transformirt.

Ist $n = 4\mu + 2$, so gibt es in dieser Classe zwei verschiedene Transformationen mit n punktigen Cyclen, die eine hat in A cyclische Gruppen von n, die andere von $\frac{1}{2}n$ Strahlen. Ist $n = 4\mu$, so gibt es nur eine, mit n strahligen Cyclen in A; ist endlich $n = 4\mu + 1$ oder $4\mu + 3$, so gibt es hier gar keine periodische Transformation für diesen Index.

Für $n = 1$ hat man in A eine Identität und es entsteht die Inversion.[1] Diese periodischen Transformationen können also als Verallgemeinerungen der Inversion aufgefasst werden.

9. Nimmt man ABC als Fundamentaldreieck für die Coordinaten $x_1 x_2 x_3$, und sind $x'_1 x'_2 x'_3$ die Coordinaten von $p_{(1)}$ $x_1^{(n)} x_2^{(n)} x_3^{(n)}$ die von $p^{(n)}$, so sind

$$x'_1 : x'_2 : x'_3 = \frac{\lambda}{x_1} : \frac{\mu}{x_3} : \frac{\nu}{x_2} = \lambda x_2 x_3 : \mu x_1 x_2 : \nu x_1 x_3$$

die Formeln dieser Transformation. Ferner ist

$$\begin{aligned} x''_1 : x''_2 : x''_3 &= \lambda\mu\nu x_1^2 x_2 x_3 : \mu^2\lambda x_1 x_2^2 x_3 : \nu^2\lambda x_1 x_3^2 x_2 \\ &= \mu\nu x_1 : \mu^2 x_2 : \nu^2 x_3, \end{aligned}$$

. . . .

$$x_1^{(2r-1)} : x_2^{(2r-1)} : x_3^{(2r-1)} = \lambda \mu^{r-1} \nu^{r-1} x_2 x_3 : \mu^{2r-1} x_1 x_2 : \nu^{2r-1} x_1 x_3,$$
$$x_1^{(2r)} : x_2^{(2r)} : x_3^{(2r)} = \mu^r \nu^r x_1 : \mu^{2r} x_2 : \nu^{2r} x_3.$$

Soll $p^{(2r)}$ mit p identisch sein, so muss entweder

$$\left(\frac{\mu}{\nu}\right)^{2r} = 1 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\mu}{\nu}\right)^{r} = 1$$

sein, unabhängig von λ. Für ungerade r muss die Strahlenprojectivität in A entweder r elementige oder $2r$ elementige Cyclen enthalten. Für gerade r reducirt sich im ersten Falle der Index der Transformation auf r.

---

[1] Hirst, Ann. d. Mat. Serie I. Vol. 1.

Soll $p^{(2r-1)}$ mit p identisch sein, so muss

$$\left(\frac{\mu}{\nu}\right)^{2r-1}=1, \text{ und } x_1^2=\frac{\lambda}{\mu}\cdot\left(\frac{\mu}{\nu}\right)^r x_2 x_3 \text{ oder } x_1^2=\frac{\lambda}{\nu}\left(\frac{\mu}{\nu}\right)^{r-1} x_2 x_3$$

gelten, woraus hervorgeht:

In einer Transformation mit einem Index $4r-2$ gibt es **zwei** die Geraden AB, AC in $B'C$ berührende Kegelschnitte, **deren Punkte schon nach $2r-1$ Transformationen in sich zurückkehren. Diese Kegelschnitte entsprechen sich selbst, während die übrigen Kegelschnitte des von ihnen gebildeten Büschels sich paarweise involutorisch entsprechen.**

Überträgt man $B'C$ in die unendlich fernen Kreispunkte, setzt also

$$\frac{x_2}{x_1}=x+iy, \quad \frac{x_3}{x_1}=x-iy,$$

so nehmen die Transformationsformeln die Form an

$$x'+iy'=\frac{\mu}{x-iy}, \quad x'-iy'=\frac{\nu}{x+iy};$$

hieraus

$$2x'=\frac{\tau x-\sigma y}{x^2+y^2}, \quad 2y'=\frac{\sigma x+\tau y}{x^2+y^2}, \quad \left\{\begin{matrix}\mu-\nu=i\sigma\\ \mu+\nu=\tau\end{matrix}\right\}.$$

Die Relationen

$$(x'^2+y'^2)=(x^2+y^2)=\mu\nu$$

und

$$\frac{y'}{x'}=\frac{\frac{\sigma}{\tau}+\frac{y}{x}}{1-\frac{\sigma}{\tau}\frac{y}{x}}=\operatorname{tg}\left(\operatorname{arc tg}\frac{\sigma}{\tau}+\operatorname{arc tg}\frac{y}{x}\right)$$

zeigen: Die Transformation besteht aus einer gewöhnlichen Inversion, verbunden mit einer Drehung der Ebene um einen bestimmten Winkel, die den Pol der Inversion zum Centrum hat. Ist dieser Winkel $\frac{2\pi}{m}$ (m eine ganze Zahl), so ist die Transformation periodisch.

10. III. A fällt auf B', B auf C', C auf A'. Auch hier sind keinesfalls ungerade Indices möglich, da eine Gerade sich

nur nach der zweiten, vierten,... Transformation wieder in eine Gerade verwandelt.

Der Strahl AC entspricht $A'B'$, d. i. sich selbst, die Strahlbüschel in A, A' erzeugen also eine Gerade s_1, die durch B geht, da AB und $A'C' \equiv A'B$ sich entsprechen. Ebenso folgen zwei Gerade s_2, s_3, die durch C, A gehen und sich in dem einzigen Doppelpunkte δ der Ebene schneiden müssen. Ein Strahl g_1 durch A wird in einen Strahl g_2 durch C, dieser in einen Strahl g_3 durch B und von hier in einen Strahl g_4 durch A übergeführt, wobei sich g_1 und g_2 auf s_1, g_2 und g_3 auf s_2, g_3 und g_4 auf s_3 schneiden. Die Verwandtschaft zwischen g_1 und g_4 ist projectiv, und da $g_1 \equiv AC$ in $g_4 \equiv AB$ und $g_1 \equiv AB$ in $g_4 \equiv AC$ übergeht, involutorisch. s_4 und sein harmonischer Strahl nach $A_1 B$, $A_2 C$ sind die Doppelstrahlen der Involution. Wird g_4 in derselben Reihenfolge weiter transformirt, so muss g_7 der zu g_4 conjugirte Strahl, d. i. g_1 sein. Jeder Strahl von A, B, C reproducirt sich also nach sechs Transformationen, daher die ganze Ebene.

„Bei dieser Annahme der Hauptdreiecke ist die Transformation unabhängig von der Annahme des einem Punkte der Ebene entsprechenden Punktes periodisch mit dem Index 6. Von den sechspunktigen Cyclen der Ebene schrumpft einer auf einen Punkt und einer auf ein Dreieck zusammen. Diese vier Punkte bilden ein zu ABC conjugirtes Quadrupel."

Da die Wahl eines Paares p, p' die Transformation festlegt, so hat man den Satz: Die einander cyclisch folgenden Verbindungslinien zweier Punkte p, p' mit den Ecken des Dreieckes ABC schneiden sich in drei Punkten, welche bezüglich mit C, A, B durch einen Punkt δ laufende Geraden ergeben. $pp'\delta$, die drei Schnittpunkte, und ABC bilden eine Configuration von 9 Punkten und 9 Geraden, welche mit der von den Herren Schröter und Rosanes gefundenen übereinstimmt. In der That sind $pp'\delta$ und ABC dreifach perspectiv liegende Dreiecke.

Lässt man p fest, p' sich bewegen, so bewegt sich c und $p'c$ sind durch eben jene quadratische Transformation unserer Classe verbunden, in der c Doppelpunkt ist. Daher:

Nimmt man irgend ein zu ABC dreifach perspectives Dreieck pqr, lässt A, B, C als Hauptpunkte

einer quadratischen Transformation einander cyclisch entsprechen und weist irgend zwei Punkte von pqr einander als entsprechende zu, so erhält man den dritten Punkt als Doppelpunkt der Transformation.

Die Formel für diese Transformation ist

$$x'_1 : x'_2 : x'_3 = \lambda x_1 x_2 : \mu x_2 x_3 : \nu x_3 x_1,$$

hieraus

$$x''_1 : x''_2 : x''_3 = \lambda^2 \mu x_2 : \mu^2 \nu x_3 : \nu^2 \lambda x_1$$

$$x'''_1 : x'''_2 : x'''_3 = \lambda^2 \mu^2 x_2 x_3 : \mu^2 \nu^2 x_3 x_1 : \nu^2 \lambda^2 x_1 x_2,$$

[eine involutorische Transformation I.]

$$x_1^{(4)} : x_2^{(4)} : x_3^{(4)} = \mu^2 \lambda x_3 : \nu^2 \mu x_1 : \lambda^2 \mu x_2$$

$$x_1^{(5)} : x_2^{(5)} : x_3^{(5)} = \lambda x_3 x_1 : \lambda x_1 x_2 : \lambda x_2 x_3$$

$$x_1^{(6)} : x_2^{(6)} : x_3^{(6)} = x_1 : x_2 : x_3,$$

eine Identität.

11. IV. A fällt auf A', B auf B', C und C' sind willkürlich in der Ebene. Die Strahlbüschel in A und B transformiren sich in sich selbst und müssen daher aus cyclischen Gruppen bestehen. In A entsprechen sich die Paare AC und AB', $AB \equiv AB'$ und AC' es handelt sich demnach um die Vervollständigung einer cyclischen Projectivität, von der drei aufeinanderfolgende Strahlen gegeben sind, was eine mit wenigen Mitteln durchführbare Construction erfordert.[1]

Sind nun in A m strahlige und in B m_1 strahlige Cyclen vorhanden, so kehrt jeder Punkt nach N Transformationen in sich zurück, wenn N ein Vielfaches von mm_1 ist. Die zwei Doppelstrahlenpaare schneiden sich in den vier Doppelpunkten. C' geht durch $N'-3$ Transformirte hindurch in C über, wenn N' das kleinste gemeinsame Vielfache von mm_1 ist.

Will man die Anzahl der verschiedenen Transformationen dieser Classe haben, die denselben Index N besitzen, so hat man alle Zahlenpaare mm_1 zu suchen, welche N zum kleinsten gemeinschaftlichen Vielfachen haben, und von denen keine <3 ist.

Für $m = m_1$ und wenn $\delta\delta'$ zwei bestimmte Gegenecken des Doppelpunktevierecks sind, ist das Doppelverhältniss $A(pp'\delta\delta')$

---

[1] Wenn sie überhaupt möglich ist; die Construction läuft eben auf die Kreistheilung hinaus.

gleich $B(pp'\delta\delta')$, daher liegen $pp'\delta\delta'$, AB auf einem Kegelschnitte:

Jeder Kegelschnitt des Büschels $\delta\delta'$ AB entspricht sich selbst und seine Punkte ordnen sich zu m punktigen Cyclen, deren Doppelpunkte $\delta\delta'$ sind. Für die beiden anderen Doppelpunkte hat Ähnliches nicht statt.

Überträgt man A, B in die unendlich fernen Kreispunkte, so erhält man:

„Ist ein Kreisbüschel in der Ebene gegeben, und lässt man jedem Punkte den von ihm auf seinem Kreise um $\frac{2\pi}{m}$ nach einer bestimmten Richtung entfernten Punkte entsprechen, so ist hierdurch eine quadratische Transformation festgelegt, die in jedem Grundpunkte A, B des Büschels zwei coïncidirende Hauptpunkte hat und periodisch mit dem Index m ist. Die beiden anderen Hauptpunkte liegen auf der Centrallinie und bestimmen an A und B mit der Geraden AB Winkel $\frac{2\pi}{m}$."

12. V. A fällt auf B', B auf A', C und C' sind willkürlich.

Es transformire sich C' in $C'_1, C'_2, \ldots$ Eine Gerade g geht successive in Kegelschnitte durch $A'B'C'$, $A'B'C'_1$, $A'B'C'_2, \ldots$ über, ist C'_r identisch mit C, so ist die $r+1^{\text{te}}$ Transformirte von g ein Kegelschnitt durch $A'B'C$ und daher die $r+2^{\text{te}}$ wieder eine Gerade.

Die Gerade AC geht über in $A'B'$, $B'C'$, $A'C'_1$, $B'C'_2, \ldots$ und daher für gerade r nach der $r+2^{\text{ten}}$ Transformation in $B'C'_r = AC$, für ungerade r aber in $A'C$.

Die Gerade AC' wird $A'C'_1$, $B'C'_2$, $A'C'_3, \ldots$ also $B'C$ für gerade und $A'C'$ für ungerade r. Die Gerade AB wird $A'C'$, $B'C'_1, \ldots$ also nach $r+2$ Transformationen für gerade r $B'B$ für ungerade r aber $A'B'$.

Das Strahlbüschel in A wird also nach $r+2$ Transformationen in sich selbst transformirt, so dass AC, AC', AB sich selbst entsprechen, also jeder Strahl in sich zurückkehrt, sobald r gerade ist. Ist r ungerade, so wird das Strahlbüschel erst nach $2r+4$ Transformation mit sich selbst zur Deckung gebracht. Perioden mit ungeradem Index sind hier nicht möglich.

Es ist also nur nothwendig C''_1 so zu finden, dass C''_r mit C identisch wird, um die ganze Ebene cyclisch gemacht zu haben. Dann kehrt jeder Strahl des Büschels A wie des Büschels B in sich zurück.

Der niedrigste Index wird 4 sein, für $r = 2$. Es soll das Strahlbüschel

$$C(C''_1 C'' B A) \,\pi\, C''(C C''_1 B A)$$

sein, es soll demnach einen Kegelschnitt geben, der A, B enthält und $C''_1 C$ wie $C''_1 C''$ in C und C'' berührt. Hiezu muss C''_1 auf der Geraden liegen, welche die Schnittpunkte $(CA, C''B)$ und $(CB, C''A)$ verbindet.

Für ein beliebiges r kann man zunächst den Fall absondern, wo alle C''_s auf derGeraden $C''C$ liegen. Dann müssen sie einen projectiven Cyclus bilden, in dem C dem Punkte auf AB, dieser dem C'' entspricht. Es ist eine Projectivität mit $r+2$punktigen Cyclen zu vervollständigen, wenn von einem Cyclus drei aufeinander folgende Punkte gegeben sind.

Für die noch erübrigenden Transformationen betrachte man die Kegelschnitte, in denen die Strahlbüschel mit A und B ihre entsprechenden in A' und B' schneiden. Man sieht dann, wie unsere Aufgabe auf jene andere führt, Kegelschnitte anzugeben, in welche sich Steiner'sche Polygone einschreiben lassen, wenn man zwei Schnittpunkte als Doppelpunkte der zerfallenden Quartik ansieht, eine Aufgabe, die wir als gelöst ansehen können.

Man kommt auf zwei Fälle: 1. Das Doppelverhältnis der vier Schnittpunkte ist auf beiden Kegelschnitten dasselbe und gleich einer Einheitswurzel. 2. Die Doppelverhältnisse sind verschieden, ihr Verhältnis ist aber eine Einheitswurzel. Der erste Fall entspricht dem, wo sämmtliche Punkte C''_s auf der Geraden $C''C$ liegen. Der zweite Fall ordnet alle C''_s auf einen Kegelschnitt an, der A, B, C, C'' und die beiden Doppelpunkte der Ebene enthält.

Interessant wird diese Transformation, wenn man A, B in die unendlich fernen Kreispunkte verlegt.

13. Über die Bedingung für die allgemeinste periodische Transformation. Unter der Voraussetzung, dass kein Hauptpunkt des einen Systemes mit einem des anderen coïncidirt, ist die n^{te} Transformirte einer Geraden einer Curve

2ter Ordnung und eine allmälige Reduction dieser Ordnung kann nur eintreten, wenn die Curve (unabhängig von der Lage der Geraden) durch A, B, C zu gehen gezwungen ist, wenn die A', B', C'' nach einer gewissen Anzahl von Transformationen in die Punkte A, B, C (diese in beliebiger Ordnung genommen) übergehen.

Sei $C''_2 \equiv C$, $B'_2 \equiv B$, $A'_2 \equiv A$. Dann geht eine Gerade successive über in eine

Curve 2. O. durch A', B', C'',
„ 4. „ „ A'^2, B'^2, C''^2, A'_1, B'_1, C''_1,
„ 8. „ „ A'^4, B'^4, C''^4, A, B, C, A'^2_1, B'^2_1, C''^2_1,
„ 13. „ „ A'^6, B'^6, C''^6, A^2, B^2, C^2, A'^4_1, B'^4_1, C''^4_1,
„ 20. „ „ A'^9, B'^9, C''^9, A^4, B^4, C^4, A'^6_1, B'^6_1, C''^6_1.
„ 32. „ „ A'^{12}, B'^{12}, C''^{12}, A^6, B^6, C^6, A'^9_1, B'^9_1, C''^9_1.

u. s. w.

Auch hier kann eine Reduction nicht eintreten und es wird dies um so weniger sein, wenn zwischen ein Hauptpunktepaar mehr als einer eingeschaltet wird.

Nehmen wir daher an, es entspreche A' dem A, es sei ferner $B'_r \equiv B$, $C''_r \equiv C$. Eine Gerade transformirt sich in eine

Curve 2. O. durch A', B', C'';
„ 4. „ „ A'^2, B'^2, C''^2; A, B'_1, C''_1;
„ 7. „ „ A'^4, B'^3, C''^3; A^2, B'^2_1, C''^2_1; B'_2, C''_2;
„ 12. „ „ A'^7, B'^5, C''^5; A^4, B'^3_1, C''^3_1; B'^2_2, C''^2_2; $B'_3 C''_3$,

u. s. w.

Es seien m, m', m'' die drei aufeinander folgenden Ordnungen, so dass die Curve m^{ter} Ordnung bereits durch B und C geht. Die Vielfachheit v des Punktes für jede Curve ist gleich der Ordnung der vorhergehenden Curve. Daher

$$m' = 2m - v, \quad m'' = 2m' - v' - 2,$$

oder

$$m'' = m' - 2.$$

Von dieser Stelle an beginnt also eine Reduction der Ordnung; diese Reduction wird immer bedeutender, da die Vielfachheit der Punkte B, C immer zunimmt.

Würde B' schon früher in B übergehen, so beschleunigt dies nur die Reduction, daher auch der Fall $B'_r \equiv B$, $C'_s \equiv C$ erledigt ist.

Dabei geht aber jeder Strahl durch A, B, C nach einer gewissen Anzahl von Transformationen in sich selbst über, also die ganze Ebene. Daher:

Die nothwendige und hinreichende Bedingung, damit eine quadratische Transformation periodisch sei, ist, dass zwei Hauptpunkte einander direct entsprechen, während jeder der anderen beiden Hauptpunkte des einen Systems nach einer gewissen Anzahl von Transformationen in einen Hauptpunkt des anderen Systemes übergeführt werden muss, wenn man ihn als dem anderen Systeme angehörigen Punkt ansieht.

Über Netze von Transformationen II und III.

14. Im Falle II (Art. 8) sei das Hauptdreieck und ein fester Punkt p gegeben. Lässt man diesem einen in der Ebene variabeln Punkt p' entsprechen, so entsteht ein Netz von Transformationen. Ist p'' der zweite Transformirte, so soll die Verwandtschaft zwischen p' und p'' untersucht werden.

Die Directionskegelschnitte D_i berühren AB, AC in B und C. Ist R eine Gerade durch B', so werden die von den D_i auf PB und R ausgeschnittenen Punktreihen durch projective Strahlbüschel aus B' und B aufgenommen, welche die der R im Systeme p' entsprechende Curve erzeugen. Dieselbe ist eine Gerade φ, die auch A und den Schnittpunkt von R und pB enthält. In einer solchen Transformation sind aber die Strahlen in A mit ihren Transformirten in A in Projectivität, in der φ einen φ' liefert. Bewegt sich daher p' auf φ, so wird man als p'' stets den Schnittpunkt von φ' und R erhalten.

Einem R entspricht ein bestimmter φ'. Es gibt aber zwei Strahlen φ, welche vermöge unserer Projectivität pA nach φ' führen. Sie sind ein Paar der Involution mit den Doppelstrahlen AB, AC. Aus jedem φ geht nur ein R hervor. Die R und φ' sind in zwei eindeutiger Beziehung; kommt R nach $B'B$ oder $B'A$, so wird $\varphi \equiv AB$ oder AC. Das Erzeugnis ist ein Kegelschnitt, der p enthält und in BC die Geraden AB, AC berührt:

Die Punkte, welche mittelst einer Transformation unseres Netzes nach zwei Anwendungen derselben erreicht werden können, erfüllen den durch p gehenden Kegelschnitt D_b.

Oder anders ausgedrückt:

Jeder Punkt liegt mit seinem zweiten Transformirten auf einem der Kegelschnitte D_b (vgl. Art. 8).

15. Zu p''' übergehend, projiciren wir die von den D_b auf R und pB ausgeschnittenen Punktreihen durch Strahlen aus B und B' und transformiren die ersteren aus dem Systeme p'' nach p' (Art. 14). Das dadurch entstehende Strahlbüschel in A und das Büschel in B' erzeugen einen Kegelschnitt B_2, der (wegen der zwei degenerirenden D_b) die Geraden BA, BC in A und C berührt, sowie durch den Schnittpunkt von R und pA geht: „Den durch C gehenden Geraden R des Systemes p''' entsprechen in p' Kegelschnitte B_2, die in AC die BA, BC berühren."

Ein analoges Kegelschnittbüschel C_2 erhält man für die Geraden R durch B. Die Geraden φ, durch welche man in unserer Projectivität von pA aus nach φ'' gelangen kann, bilden die Tripel einer cyclischen Projectivität mit den Doppelstrahlen AB, AC. Zwei Kegelschnitte B_2 und C_2 treffen sich in drei weiteren Punkten, die von A, daher auch von B und C durch cyclische Strahlentripel projicirt werden:

Die Verwandtschaft p'''—p' ist 1—3deutig. Den Punkten p''' entsprechen die Punktetripel p', welche die sämmtlichen zu ABC sechsfach perspectiv liegenden Dreiecke bilden (oder Dreiecke, deren Seiten auf den Seiten von ABC cyclisch-projective Tripel ausschneiden).

Bewegt sich p''' auf einer beliebigen Geraden g, so setze man die sich auf g schneidenden Strahlenbüschel B', C' in ihre entsprechenden Büschel B_2 C_2 um. Erreicht p''' die Gerade AB, so wird C_2 die doppelte AB, kommt p''' auf BC, so wird B_2 die BA, BC, C_2 die CA, CB; die Gerade CB sondert sich vom Erzeugnisse ab. Den Punkten p''' von BC entsprechen zu BC cyclisch-projective Tripel p' derselben Geraden. Daher:

Den Geraden des Systemes p''' entsprechen im Systeme p' Curven dritter Ordnung Φ_3, die in A einen Doppelpunkt mit den Tangenten AB, AC und eine

feste Wendepunktsgerade BC haben.[1] Dies gibt sodann den Satz:

„Zwei Curven dritter Ordnung, die einen Doppelpunkt und seine Tangenten $t_1 t_2$ gemeinsam haben und dieselbe Wendepunktsgerade w besitzen, schneiden sich in drei Punkten, die ein zum Dreiecke $t_1 t_2 w$ sechsfach perspectives Dreieck bilden."

Schneidet eine Gerade g die AB, AC in β, γ, so setzen sich die Geraden $B\gamma$, $C\beta$ in Kegelschnitte C_2, B_2 um, die keinen Punkt ausser A mit der Φ_3 von g gemeinsam haben können, daher dort überosculiren. Also:

Die beiden Kegelschnitte, welche im Doppelpunkte einer Curve dritter Ordnung mit ihr eine möglichst innige Berührung haben, schneiden sich in weiteren drei Punkten, die ein zum Dreiecke $t_1 t_2 w$ sechsfach perspectives (sich selbst conjugirtes) Dreieck $s_1 s_2 s_3$ bilden.

Die Seiten dieses Dreieckes gehen durch die Wendepunkte der Curve. (Vgl. Weyr: Über Projectivitäten und Involutionen auf ebenen rationalen Curven dritter Ordnung. Sitzungsb. d. k. Akad. d. Wiss. LXXXI. Bd.)

„Jeder Kegelschnitt berührt die Wendepunktsgerade der Curve im Schnittpunkte mit der von ihm nicht berührten Doppelpunktstangente."

Da die Kegelschnitte D_b sich selbst entsprechen, so folgt: „Ein Kegelschnitt, der die Doppelpunktstangenten einer Curve dritter Ordnung auf der Wendepunktsgeraden berührt, trifft die Curve in zwei zu den Nachbarpunkten des Doppelpunktes cyclisch-projectiven Tripeln".

16. Man setzt die Untersuchung fort, indem man immer die Kegelschnitte D_b anwendet, und erhält, wenn n eine ungerade Zahl ist:

„Es gibt n Punkte p', die man p entsprechen lassen kann, um nach n Transformationen in einen gegebenen Punkt $p^{(n)}$ zu gelangen."

Die Transformation $p^{(n)}-p'$ ist $1-n$deutig. Die Gruppen p' liegen auf Kegelschnitten, welche AB,

[1] Man zeigt nämlich leicht, dass es ausser den Wendepunkten kein gerades zu den Nachbarpunkten des Doppelpunktes cyclisch-projectives Tripel auf der Curve geben kann.

AC in B, C berühren und bilden auf ihren zum Paare BC projective Cyclen. Den Geraden des Systemes $p^{(n)}$ entsprechen im Systeme p' Curven n^{ter} Ordnung Φ_n, die in A einen $n-1$fachen Punkt haben, von dessen Tangenten $n-1$ mit AB, und $n-1$ mit AC zusammenfallen."

„Jede dieser Curven besitzt noch n Wendepunkte, welche die Schnittpunkte mit der Geraden BC sind und auf dieser eine zu B, C cyclisch-projective Gruppe bilden."

„Geht die Gerade durch B, so entspricht ihr im Systeme p' eine Curve der Ordnung $\frac{n+1}{2}$, die in A einen $\frac{n-1}{2}$fachen Punkt besitzt, dessen Tangenten sämmtlich mit der Geraden AC zusammenfallen. Diese Curve B hat in B eine $\frac{n+1}{2}$-punktige Berührung mit der Geraden BC."[1]

„Den Geraden des Systemes p' entsprechen im Systeme $p^{(n)}$ Curven n^{ter} Ordnung Φ'_n, die in B, C je einen $\frac{n-1}{2}$fachen Punkt besitzen, dessen Tangenten resp. mit BA, CA zusammenfallen. Ausserdem hat jeder Zweig mit seiner Tangente eine $\frac{n+1}{2}$-punktige Berührung. Für die Reduction von Classe und Geschlecht zählt B, wie C für $\frac{1}{2}(n-3)$ Doppelpunkte mehr, als ihre Vielfachheit bedingen würde. Die Curven Φ'_n haben noch $\frac{1}{4}(n^2-6n+13)$ variable Doppelpunkte."

Im Systeme p' ist A ein $(n-1)$facher Fundamentalpunkt, dem im Systeme $p^{(n)}$ die $(n-1)$fache Gerade BC entspricht. Ferner sind in jedem der Punkte B und C $\frac{n+1}{2}$ successive einfache Fundamentalpunkte in der Richtung der Geraden BC vereinigt, von denen jedoch keiner eine entsprechende Fundamentalcurve im Systeme $p^{(n)}$ besitzt. Ihre Wirkung besteht nur darin,

[1] Besonders diese Gattung von Curven besitzt merkwürdige Eigenschaften.

dass einer Curve, die in ihnen eine $s$punktige Berührung mit der BC hat, im Systeme $p^{(n)}$ eine Curve entspricht, für welche sich die Vielfachheit des Punktes B oder C um s erhöht. Die dadurch gewonnenen Tangenten fallen abermals mit BA oder CA zusammen.

Im Systeme $p^{(n)}$ ist A ein Fundamentalpunkt, der im Systeme p' wieder A als entsprechenden Fundamentalpunkt besitzt. Einer Geraden durch A entspricht daher eine Gruppe von n Strahlen durch A, die bezüglich AB, AC einen projectiven Cyclus bilden. Unter den Φ_n sind daher zwei Curven enthalten, die aus dem $\frac{n-1}{2}$fachen AB und dem $\frac{n+1}{2}$fachen AC, oder umgekehrt, sich zusammensetzen.

Ferner sind B und C $\frac{n-1}{2}$fache Fundamentalpunkte, denen im Systeme p' die $\frac{n-1}{2}$ fach gezählten Geraden AB, AC entsprechen. An jeden dieser Punkte sind $\frac{n+1}{2}$ weitere Fundamentalpunkte in der Richtung der Geraden AB oder AC unendlich nahe herangerückt, von denen jeder ebenfalls diese Gerade als entsprechende Fundamentalcurve hat.

17. In Art. 9 erhielten wir

$$x_1^{(2r-1)} : x_2^{(2r-1)} : x_3^{(2r-1)} = \lambda\mu^{r-1}\nu^{r-1}x_2x_3 : \mu^{2r-1}x_1x_2 : \nu^{2r-1}x_1x_3 \qquad 1)$$

und

$$x'_1 : x'_2 : x'_3 = \lambda x_2 x_3 : \mu x_1 x_2 : \nu x_1 x_3. \qquad 2)$$

Wir nehmen nun $x_1 = \alpha$, $x_2 = \beta$, $x_3 = \gamma$ als constant an und substituiren die aus 2) fliessenden Werthe

$$\lambda : \mu : \nu = \frac{x'_1}{\beta\gamma} : \frac{x'_2}{\alpha\beta} : \frac{x'_3}{\alpha\gamma}$$

in 1); dies gibt $[n = 2r-1]$:

$$x_1^{(n)} : x_2^{(n)} : x_3^{(n)} = x'_1\left(\frac{x'_2 x'_3}{\beta\gamma}\right)^{r-1} : \beta\left(\frac{x'_2}{\beta}\right)^{2r-1} : \gamma\left(\frac{x'_3}{\gamma}\right)^{2r-1} \qquad 3)$$

als die Ausdrücke von $x_i^{(n)}$ durch x'_i.

Aus 3) kann man auch die Coordinaten von p' durch jene von $p^{(n)}$ ausdrücken. Man bekommt

$$x'_1 : x'_2 : x'_3 = x_1^{(n)} \left(\frac{x_2^{(n)} x_3^{(n)}}{\beta\gamma}\right)^{\frac{r-1}{2r-1}} : x_2^{(n)} \left(\frac{x_3^{(n)}}{\gamma}\right)^{\frac{2r-2}{2r-1}} : x_3^{(n)} \left(\frac{x_2^{(n)}}{\beta}\right)^{\frac{2r-2}{2r-1}}. \quad 4)$$

Die Curve Φ_n hat die Gleichung

$$a x'_1 \left(\frac{x'_2 x'_3}{\beta\gamma}\right)^{r-1} + b\beta \left(\frac{x'_2}{\beta}\right)^{2r-1} + c\gamma \left(\frac{x'_3}{\gamma}\right)^{2r-1} = 0 \qquad 5)$$

wenn

$$a x_1^{(n)} + b x_2^{(n)} + c x_3^{(n)} = 0$$

die Gleichung der entsprechenden Geraden ist. Die Hesse'sche Determinante der Φ_n hat den Werth

$$a^2 (r-1)^2 \left(\frac{x'_2 x'_3}{\beta\gamma}\right)^{2(r-1)} . (r-2) \left[a x'_1 \left(\frac{x'_2 x'_3}{\beta\gamma}\right)^{r-1} + \right.$$

$$\left. + b \frac{2r-1}{r-2} \beta \left(\frac{x'_2}{\beta}\right)^{2r-1} + c . \frac{2r-1}{r-2} \gamma \left(\frac{x'_3}{\gamma}\right)^{2r-1} \right].$$

Die Hesse'sche Curve von Φ_n setzt sich also aus den $n-1$fach zählenden Geraden AB, AC und aus einer Curve n^{ter} Ordnung derselben Gattung zusammen, welche also in den Wendepunkten der Fundamentalcurve ebenfalls Wendepunkte hat. Sie entspricht als Φ_n der Geraden

$$(r-2) a x_1^{(n)} + (2r-1) b x_2^{(n)} + (2r-1) c x_3^{(n)} = 0,$$

welche die zur ursprünglichen Φ_n gehörige auf BC schneidet.

Man leitet so eine Reihe von Curven ab, von denen jede die Hesse'sche Curve der vorhergehenden ist und die alle ein Büschel bilden. Die Grenzcurve besteht aus n Strahlen durch A.

18. Die Ausdrücke für unsere Transformation werden besonders interessant, wenn man BC in die unendlich fernen Kreispunkte verlegt und zu dem Zwecke statt $\frac{x_2}{x_1}$, $\frac{x_3}{x_1}$ die Werthe $\beta(x+iy)$ und $\gamma(x-iy)$ einsetzt. Es wird

$$2(x'^2 + y'^2)^{r-1} x^{(n)} = (x' + iy')^{2r-1} + (x' - iy')^{2r-1},$$
$$2i(x'^2 + y'^2)^{r-1} y^{(n)} = (x' + iy')^{2r-1} - (x' - iy')^{2r-1},$$

oder für

$$x' = \rho' \cos\omega', \quad y' = \rho \sin\omega',$$

$$x^{(n)} = \frac{\cos n\omega'}{\rho'}, \quad y^{(n)} = \frac{\sin n\omega'}{\rho'}.$$

Die reciproken Formeln sind

$$x' = \rho^{(n)} \cos\frac{\omega + 2\vartheta\pi}{n}, \quad y' = \rho^{(n)} \sin\frac{\omega + 2\vartheta\pi}{n} \; [\vartheta = 1, 2, \ldots n].$$

Diese Gleichungen lehren: Die Transformation zwischen $p^{(n)}$ und p' besteht darin, dass den Punkten der Ebene sämmtliche concentrische regelmässige n-Ecke (mit dem Centrum A) entsprechend gemacht werden.

Die Curven Φ_n sind dann

$$\rho = A \cos n\omega + B \sin n\omega = C \cos n(\omega - \zeta),$$

also Fusspunktscurven von Hypocycloiden.

Die Curven des Systemes $p^{(n)}$, die den Geraden des Systemes p' entsprechen, sind

$$\rho = \frac{C}{\cos\frac{\omega - \zeta}{n}},$$

den Kreisen, welche durch den Pol gehen, entsprechen Curven

$$\rho = \frac{C}{\cos n(\omega - \zeta)} \quad \text{oder} \quad \rho = C \cos\frac{\omega - \zeta}{n},$$

je nachdem man sie zum Systeme $p^{(n)}$ oder p' rechnet.

19. Um nun zu $n+1$ überzugehen, wird ein Strahl R durch B' im Systeme $p^{(n+1)}$ angenommen. Ein D_b trifft pB in δ, R in r, der Strahl rB wird nach der Verwandtschaft $p^{(n)}p'$ in die entsprechende Curve $C\frac{n+1}{2}^{\text{ter}}$ Ordnung umgesetzt und mit dem Strahle $\delta B'$ zum Schnitt gebracht. Bei der Bewegung von D_b beschreiben die Schnittpunkte eine Curve $\frac{n+1}{2}^{\text{ter}}$ Ordnung (da der Strahl BC sich selbst entspricht), die in A einen $\frac{n+1}{2}$fachen Punkt besitzen, daher aus $\frac{n+1}{2}$ Strahlen φ bestehen muss. Diese Strahlen müssen die Schnittpunkte von pB' mit der zu pB gehörigen $C_{\frac{n+1}{2}}$ enthalten. Da diese Curve rational ist und mit BC, AC

in B und A $\frac{n+1}{2}$ zusammenfallende Schnittpunkte hat, so folgt, dass die Strahlen φ eine cyclisch-projective Gruppe bezüglich AB, AC bilden. Andererseits sind die $n+1$ zu AB, AC cyclisch-projectiven Strahlen, mittelst denen man durch n-malige Projectivität aus pA nach einem Strahle $\varphi^{(n)}$ gelangen kann, die dem $\varphi^{(n)}$ im Systeme $p^{(n+1)}$ entsprechende Curve. Jede solche Gruppe wird zwei der $\frac{n+1}{2}$ strahligen Cyclen φ enthalten, daher wird die Verwandtschaft zwischen $\varphi^{(n)}$, R ein- zweideutig. Der Strahl AC entspricht sich dabei selbst, es entsteht daher ein Kegelschnitt, der (weil dem BC der Doppelstrahl AB entspricht und AC ein Doppelstrahl ist) AB, AC in B und C berührt, also ein D_b ist. Dass er p enthält, lässt sich a priori einsehen. Demnach: Die Punkte, welche man aus p durch n Anwendungen einer Transformation unseres Netzes überhaupt erhalten kann, wenn n eine gerade Zahl ist, liegen auf dem durch p gehenden Kegelschnitte D_b.

20. Wir gehen nun zum Falle III über (Art 10).

1. Transformation p'—p''. Hier reducirt sich D_b auf eine Gerade $\mathfrak{Z}_b$ durch C. Eine Gerade R durch B' transformirt sich in einen Kegelschnitt B, der AC, BC in A, B berührt und den Punkt R, pB enthält. Daraus folgt sofort:

Den Punkten p'' entsprechen die Tripel von p', welche die zum Dreiecke ABC sechsfach perspectiven Dreiecke bilden.

Bewegt sich p'' auf einer Geraden g, so bewegt sich p' auf einer Curve 3. Ordnung Φ_3, die AA' in A', BB' in B', CC' in C' berührt.

Bewegt sich p' auf einer Geraden, so beschreibt p'' eine Curve 3. Ordnung, die AA' in A', BB' in B', CC' in C' berührt und einen variabeln Doppelpunkt besitzt. Bewegt sich p' auf einer Geraden γ durch C, so beschreibt p'' einen Kegelschnitt, der AC, BC in A, B berührt. Die zwei zu γ bezüglich CA, CB cyclisch-projectiven Strahlen liefern denselben Kegelschnitt.

Aus dem Letzteren schliesst man, dass die ausser CA von C aus an eine Φ_3 gehenden Tangenten ein zu CA, CB cyclisch-projectives Strahlentripel bilden, also:

Die Curven Φ_3 sind äquianharmonische Curven. Hieraus der Satz:

Die sämmtlichen äquianharmonischen Curven 3. Ordnung, welche ein gemeinsames ein- und umgeschriebenes Dreieck (in einerlei Sinn) haben, bilden ein Netz. Je zwei schneiden sich in drei Punkten, die ein zu jenem Dreiecke sechsfach-perspectives bilden. Ferner, indem man die von den Ecken A, B, C nach den Schnittpunkten der g mit den Gegenseiten laufenden Strahlen betrachtet, folgt der Satz:

Ist ein Dreieck ABC einer äquianharmonischen Cubik ein- und gleichzeitig umgeschrieben, so berührt der in einer Ecke die Curve fünfpunktig berührende Kegelschnitt in einer zweiten Ecke eine zweite Seite des Dreieckes Es gibt dann stets eine zweite äquianharmonische Cubik, welche dieselben Seiten an den anderen Eckpunkten berührt und dieselben fünfpunktig berührenden Kegelschnitte besitzt.

2. Transformation $p'-p'''$. Durch Anwendung der $\mathfrak{S}$ sieht man, dass sich eine Gerade R durch B' in das Erzeugniss eines Strahlbüschels in B' und des Kegelschnittbüschels B umsetzt, wobei sich die Gerade $B'A'$ abtrennt. Es bleibt ein Strahlenpaar durch B, das die Schnittpunkte von R mit dem der Geraden pB entsprechenden B enthalten muss. Daher:

Die Geraden des Systemes p''', die durch B' gehen, entsprechen im Systeme p' Strahlenpaaren der durch CA, CB bestimmten quadratischen Involution. Hieraus:

Einer beliebigen Geraden des Systemes p''' entspricht im Systeme p' eine Curve 4. Ordnung, die in ABC Doppelpunkte hat, welche zugleich zweifache Inflexionspunkte sind.

Den Punkten p''' entsprechen die zu ABC conjugirten Vierecke, die Transformation $p'''p'$ ist ein-vierdeutig.[1]

---

[1] Man kann diese Transformation für zwei getrennte Ebenen aufstellen und dann den Geraden derselben bezüglich Lemniscaten und Steiner'sche Curven der anderen Ebene entsprechen machen.

Einer Geraden des Systemes p' entspricht eine Curve 4. Ordnung, die in A, B, C Spitzen hat.

3. Die Transformation $p'-p^{(4)}$. Die von den ϑ auf einer R durch B' und der pB bestimmten Punktreihen geben Strahlbüschel in B und B', von denen das erstere in eine Strahleninvolution nach C übergeführt wird. Das Erzeugniss ist, da $B'C'$ sich absondert, ein Kegelschnitt, der AC, AB in CB berührt. Hieraus folgt:

Die Transformation $p^{(4)}-p'$ ist ein- dreideutig. Die Tripel p' sind abermals die zum Dreiecke ABC sechsfach-perspectiven Dreiecke. Die Curven Φ_3 sind äquianharmonische Curven 3. Ordnung, die AA' in A, BB' in B, CC'' in C berühren.

Die Transformation ist dem Wesen nach dieselbe wie zwischen p' und p'''.

4. Die Transformation $p'-p^{(5)}$. Eine Gerade R durch B' setzt sich hier in das Erzeugniss eines Strahlbüschels durch B' und eines Kegelschnittbüschels, um mit den gemeinsamen Tangenten $B'B$, $A'B$ in $B'A'$. Dabei entspricht der Strahl $B'B$ dem Geradenpaare BA, BC, und der Strahl $B'C$ der doppelt gezählten Geraden AC. Es bleibt noch eine Gerade durch C. Wird $R \equiv B'C$, so wird diese Gerade CB, wird $R \equiv B'B$, so geht die Gerade in CA über. Daraus schliesst man: Einer beliebigen Geraden des Systemes $p^{(5)}$ entspricht eine Gerade des Systemes p'.

Die Punkte p' und $p^{(5)}$ stehen in collinearer Beziehung, so dass A, B, C, p den Punkten A', B', C', p entsprechen.

5. Demzufolge ergibt sich, dass einer beliebigen Geraden R durch B', die aus $p^{(6)}$ besteht, kein Punkt in der Ebene entsprechen kann, und dass als $p^{(6)}$ überhaupt nur p selbst erreichbar ist, ein Resultat, das die schon oben gefundene, nothwendige Periodicität dieser Transformation in sich enthält.

Eine gewisse Classe von Riemann'schen Flächen, die nicht in einfach zusammenhängende verwandelt werden können.

Von Dr. **Anton Puchta,**
Privatdocent an der Prager Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juni 1880.)

Anlässlich eines akustischen Problems, das nicht näher angegeben werden soll, wurde ich veranlasst, die Gleichungen solcher Riemann'scher Flächen zu suchen, welche aus gespaltenen Blättern bestehen, welche Frage mich sofort zu Flächen führte, bei denen die Verwandlung in einfach zusammenhängende unmöglich ist.

Es ist nämlich, wie bekannt, bei Riemann'schen Flächen, deren Verwandlung in einfach zusammenhängende durchgeführt werden kann, stets möglich, die Punkte, wo mehrere Functionswerthe gleich sind und von welchen also die Verzweigungslinien ausgehen, auf der betreffenden Riemann'schen Fläche zu umkreisen, und dies ist für die spätere Zerschneidung wesentlich. Ich werde nun einige Functionen durch analytische Ausdrücke definiren, wo dies nicht zutrifft und also die Verwandlung in eine einfach zusammenhängende Fläche unmöglich ist, wobei ich statt der $\widehat{xy}$-Ebene, in welcher $z = x+yi$ interpretirt wird, mich auch der Kugel vom Durchmesser gleich der Längeneinheit bedienen werde, wie ich dies in dem „Oktaeder und die Gleichung vierten Grades“ (Vergl. Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Band XLI, 6. März 1879) that.

Zu diesem Behufe bemerke ich folgendes Integral:

$$\varphi(\gamma) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sin.\,\xi}{\xi}\cos\gamma\xi d\xi.$$

Dasselbe besitzt nach Riemann's „Partielle Differentialgleichungen“, herausgegeben von Hattendorf, pag. 30, für jedes γ zwischen Null und Eins den Werth 1, für $\gamma = 1$ den Werth $^1/_2$ und für jedes γ, das grösser als 1 ist, den Werth Null. Bezeichnen wir nun dasselbe kurz mit φ und bilden den Function

$$f(\varphi) = m_1 \frac{(\varphi - {}^1/_2)(\varphi - 0)}{(1 - {}^1/_2)(1 - 0)} + m_2 \frac{(\varphi - 1)(\varphi - 0)}{({}^1/_2 - 1)({}^1/_2 - 0)} + m_3 \frac{(\varphi - 1)(\varphi - {}^1/_2)}{(0 - 1)(0 - {}^1/_2)}$$

$$= +2m_1\varphi(\varphi - {}^1/_2) - 4m_2\varphi(\varphi - 1) + 2m_3(\varphi - 1)(\varphi - {}^1/_2),$$

so ist f eine solche Function von γ, dass sie für jedes γ von 0 bis 1 den Werth m_1, für $\gamma = 1$ den Werth m_2 und für γ grösser als 1 den Werth m_3 hat. Ist dann w eine solche Function von z, wie sie durch die Gleichung

$$w^{f(\varphi)} + \psi(z) = 0 \qquad \text{I}$$

definirt ist, wobei $\psi\,(z)$ eine ganze rationale Function von z z. B. ist, so haben wir nur noch γ in geeigneter Weise mit z zu verknüpfen. Setzt man nun $\gamma = \text{mod.}\ z$ und interpretirt z auf der angegebenen Kugel, so ist I je nachdem z auf der südlichen Halbkugel, dem Äquator oder der nördlichen Halbkugel liegt, eine Gleichung, die in Bezug auf w vom Grade m_1, m_2 oder m_3 ist, d. h. w ist eine m_1 deutige Function von z, wenn z auf der südlichen Halbkugel liegt u. s. w. und man hat für w sofort eine der erwähnten Riemann'schen Flächen durch Specialisirung von m_1, m_2, m_3 und $\psi\,(z)$, wozu ich einige Beispiele geben will.

1. Nimmt man in I $m_1 = 2$, $m_2 = 2$, $m_3 = 0$ und $\psi\,(z) = (\text{mod.}\ z - {}^1/_2)\,\psi_1\,(z)$, wo $\psi_1\,(z)$ eine beliebige rationale Function ist, die für ein z auf dem Äquator nicht unendlich gross wird, so ist durch die Gleichung I, w als eine solche zweideutige Function von z definirt, dass die zugehörige Riemann'sche Fläche die südliche Halbkugel allein mit zwei getrennten Blättern bedeckt, diese beiden Blätter aber längs des Äquators, weil für ihn durch Annäherung vom Süden $w = 0$ wird, zusammenhängen. Auf der nördlichen Halbkugel definirt die Gleichung I keinen Werth von w, weil davon unabhängig. In der $\hat{xy}$-Ebene wäre also diese Riemann'sche Fläche durch zwei übereinander liegende Kreisflächen definirt, welche längs der Peripherie mit einander verschmolzen sind.

2. Ist $m_1 = m_2 = 3$, $m_3 = 0$ und $\psi(z)$ dieselbe Function wie in 1, so besteht die zu w gehörige Riemann'sche Fläche aus der dreifach zu zählenden südlichen Halbkugel, und diese drei Blätter verschmelzen mit einander längs des Äquators etc.

Es liegt auf der Hand, dass solche Flächen nicht in einfach zusammenhängende verwandelt werden können, sowie dass man, indem für $\varphi(\gamma)$ eine andere discontinuirliche Function von γ gewählt wird, ganz in Analogie mit dem Gesagten, w als eine solche Function von z analytisch definiren kann, dass die zugehörige Riemann'sche Fläche z. B. durch eine mehrfach zu zählende Zone auf der Kugel dargestellt ist, deren Ränder mit einander verschmolzen sind etc.

Nachschrift zum „Beitrag zur Erklärung des Zöllner-schen Radiometers“.

Von J. Puluj.

Während der Correctur meiner Mittheilung: „Beitrag zur Erklärung des Zöllner'schen Radiometers“ erhielt ich Kenntniss von einer neuen Schrift des Herrn Zöllner, betitelt „Das Scalen-Photometer. Leipzig 1879“, welche p. 84 auch eine Antwort auf den von mir gegen seine Emissionstheorie erhobenen [1] Einwand enthält. Herr Zöllner bemerkt dazu: „Die Anwesenheit eines geringen Restes von Gas, besonders Sauerstoff, kann sehr wohl durch eine Art katalytischer Wirkung die Ablösung der elektrischen Theilchen von den emittirenden Flächen begünstigen und hierdurch ein Maximum des Rotationseffectes bei einem gewissen Grad der Verdünnung erzeugen.“

Dieser Erklärung gegenüber erlaube ich mir zu bemerken, dass ich mich durch dieselbe aus dem Grunde nicht überzeugt fühlen kann, weil derartige katalytische Wirkungen, wie sie Herr Zöllner annimmt, experimentell noch nicht nachgewiesen worden sind und daher möglicherweise auch gar nicht existiren. Es wird daher einer anderen mächtigeren Stütze bedürfen, um die Emissionstheorie gegen die einfache Erklärungsweise der kinetischen Gastheorie halten zu können.

Auch sei es noch bemerkt, dass in der erwähnten Schrift, S. 59, ein Versuch mit dem Inductionsstrome sich vorfindet, den ich auf der S. 1100 der erwähnten Mittheilung beschrieben habe. Von diesem Versuche ausgehend, erklärt Herr Zöllner die anomale Rotation (bei Anwendung des galvanischen Stromes und eines Druckes von 10—0·02 Millimetern) durch die Existenz

[1] Über das Radiometer. Sitzb. d. Wiener Akademie. Bd. 80. 1879.

eines Doppelstromes elektrisch bewegter Gasmoleküle, und zwar nach Analogie der von Faraday, Armstrong und Quincke beobachteten Doppelströmung von festen Theilchen, welche in einer vom elektrischen Strome durchflossenen Flüssigkeit suspendirt sind. Über die Wirkungsweise dieses Doppelstromes schreibt Herr Zöllner Folgendes:

„Nimmt man daher in den luftverdünnten, aber stets mit Quecksilberdampf erfüllten Räumen der Radiometer ein ähnliches Verhältniss zwischen grossen und kleinen Molekülen an und erwägt, dass bei höherer Dichtigkeit der Dämpfe und Gase die grösseren Moleküle prävaliren,[1] so würde sich in der That bald die eine oder andere Richtung der stets vorhandenen Doppelströmung von Gasmolekülen, je nach dem Grade der Verdünnung, durch die Rotationsrichtung des Glimmerkreuzes manifestiren."

Ich erlaube mir nur hervorzuheben, dass die Ansicht des Herrn Zöllner mit meiner Vermuthung über die Natur der Kraft, welche die anomale Rotation verursacht, übereinstimmt; während ich aber offen eingestanden habe, über die Wirkungsweise dieser Kraft noch im Unklaren zu sein, macht Herr Zöllner den Versuch einer Erklärung, die, wenn auch durch Analogien gestützt, eine Anerkennung erst durch anderweitige Experimente sich wird erkämpfen müssen.

---

[1] Ähnlich wie die Grösse der Wassertheilchen in unserer Atmosphäre mit der Dichtigkeit der Wasserdampfspannung sich verändert. Vergl. Wissenschaftl. Abh. Bd. II, Thl. 2, S. 779.

Über die Absorption dunkler Wärmestrahlen in Gasen und Dämpfen.

Von **Ernst Lecher** und **Joseph Pernter.**

(Mit 1 Tafel.)

Magnus und Tyndall, welche bekanntlich in erster Linie, letzterer durch eine lange Reihe von Jahren, die Absorption strahlender Wärme in Gasen und Dämpfen untersuchten, kamen theilweise zu sehr verschiedenen Resultaten. Auch andere Experimentatoren haben dieser Untersuchung, besonders aber der Absorption der Wärmestrahlen durch Wasserdampf, Mühe und Zeit geopfert, ohne eine endgiltige Entscheidung herbeiführen zu können. Die Schwierigkeit der betreffenden Beobachtungen, die vielleicht auf wenig anderen Gebieten der Experimentalphysik so gross ist wie hier, erlaubt eben kaum die Anwendung einer ganz einwurfsfreien Methode, und nur so lässt es sich erklären, dass wir in dieser Disciplin wohl selten solchen Differenzen, ja fast Gegensätzen begegnen, wie gerade hier. So findet zum Beispiel Tyndall,[1] dass eine Schichte reiner trockener Luft von 1·22 Meter (48″ engl.) alle Wärmestrahlen durchlässt, welche von einer Wärmequelle von 100° C. ausgehen;[2] Magnus hingegen findet,[3] dass eine Luftschichte von 275 Mm. Länge hinreicht, um hievon 11% zu absorbiren, bis endlich Buff[4] in einer

[1] Tyndall, Contributions to molecular physics in the domain of radiant heat. London, Longmans Green and Co. 1872. Wir citiren, womöglich immer dieses Werk für die Untersuchungen Tyndall's, da er selbst darin alle seine verschiedenen Arbeiten auf diesem Gebiete sorgfältig gesammelt hat.

[2] A. a. O. p. 19.

[3] Pogg. Ann. CXII.

[4] Phil. Mag. (5) IV. Pogg. Ann. CLVII.

nur 45 Mm. langen Schichte gar eine Absorption von 40°/₀ entdeckt zu haben glaubt. Auffallender Weise stehen diese Resultate in verkehrtem Verhältnisse zur Länge der absorbirenden Schichte und illustriren so nur um so greller die unbegreifliche Differenz in den Resultaten so ausgezeichneter Forscher.

Die Unklarheit, welche diese Resultate zurücklassen, einerseits, sowie die unzweifelhaft constatirte Absorption von Wärmestrahlen in der freien Atmosphäre, wie sie sich besonders aus den pyrheliometrischen Untersuchungen Violle's [1] und Crova's [2] ergeben, gaben den Anstoss zu dieser vorliegenden Untersuchung. Wenn dieselbe auch zur Überzeugung führen dürfte, dass letztere Frage schwerlich im Laboratorium durch absolute Messungen wird entschieden werden können, so mögen doch die erhaltenen Resultate für die richtige Beurtheilung derselben sichere Anhaltspunkte bieten. Überdies werden auch die von Tyndall für Dämpfe gegebenen Zahlen einer genauen Untersuchung unterzogen, so dass sich auch in physikalischer Hinsicht einige neue Gesichtspunkte darbieten.

Wenn wir nun im Nachfolgenden Zahlen aufstellen, die zum grössten Theile abweichen von vorher gefundenen, so sind wir uns wohl bewusst und wollen es im Vorhinein betonen, dass die betreffenden Werthe trotz ihrer verführerischen Übereinstimmung nur als ziemlich weite Annäherungen zu betrachten sind. Es soll aber nun gleich gezeigt werden, dass alle bisher gelieferten Zahlen, auch die Tyndall's soweit sie sich auf Dämpfe beziehen, durch principielle Fehler der angewandten Beobachtungsart unrichtig gemacht wurden.

Bemerkungen über die früheren Methoden.

Es sind hier zwei wesentlich verschiedene Methoden anwendbar: Thermosäule und Wärmequelle werden im eigentlichen Versuchsraume, in welchem die zu untersuchenden Gase

---

[1] Compt. Rend. T. LXXXII. 1868. I.

[2] „Mesures de l'intensité des radiations solaires" par M. A. Crova, Paris, 1876; Gauthier-Villars.

und Dämpfe sich befinden, angebracht oder die eine wie die andere werden ausserhalb desselben situirt.

Erstere Methode wurde vorzüglich von Magnus [1] und dann von Garibaldi [2] und Buff [3] angewandt.

Wir glauben hier nicht ausführlich sein zu dürfen. Dass bei einer constanten hohen Wärmequelle im Versuchsraume Luftströmungen und Wärmeleitung unvermeidlich sind, hat Tyndall augenscheinlich nachgewiesen und die daraus resultirende Fehlerquelle liegt auf der Hand. Auch kommt, soweit uns die Literatur zugänglich und bekannt, Magnus selbst nicht wieder auf diese Frage zurück, so dass es den Anschein gewinnt, als habe er diese Fehlerquelle selbst anerkannt.

Buff trachtete durch schnelles Erhitzen der als Wärmequelle dienenden Fläche diese Fehler zu vermeiden, aber die Dauer der Versuche ist immer noch viel zu gross und die Luftströmungen und die Leitung vor Allem nicht vermieden. In Buff's Tabellen findet sich hiefür der schlagendste Beweis darin, dass der grösste Ausschlag erst eintrat, nachdem die Erhitzung schon längere Zeit abgebrochen war, was nicht sein könnte, wenn nur die unmittelbar erwärmte Fläche durch Strahlung allein den Ausschlag bedingt hätte, wie es die Untersuchung verlangt.

Garibaldi benützte überdies einen Hohlspiegel zur Concentrirung der Wärmestrahlen, und vermuthen wir, dass hierin die Ursache liegt, warum er für Absorption des Wasserdampfes die unglaubliche Zahl von 92°/₀ findet.

Die zweite Methode wendete bekanntlich Tyndall [4] in erster Linie an. Da der Raum, in welchem sich die Gase befinden, abgeschlossen, und dennoch für die Wärmestrahlen offen sein muss, so musste die angewandte Röhre beiderseits mit diathermanen Substanzen geschlossen werden. Tyndall wandte Steinsalzplatten an. Vor ihm hatte Dr. Franz [5] Glasplatten benützt,

---

[1] Pogg. Ann. CXII.

[2] Il nuovo Cimentio. Ser. 2, Tomo III. Diese Arbeit war uns nur zugänglich mittelst des darüber erschienenen Referates im „Naturforscher" Jahrg. IV. 1871, Nr. 33 und in „Fortschritte der Physik" 1871.

[3] Phil. Mag. (5) IV.

[4] A. a. O. I. Memoir.

[5] Pogg. Ann. XCIV.

was bei der starken Absorption, welche dieselben auf dunkle Wärmestrahlen ausüben, natürlich zu sehr fehlerhaften Resultaten führen musste. Tyndall's Methode wurde auch von Wild [1] zur Untersuchung der Absorption durch Wasserdampf angewendet, da aber genau die Tyndall'sche Anordnung getroffen wurde, mussten die Resultate die gleichen sein.

Da von vorneherein die vollkommene Diathermansie der Verschlussplatten nie vollständig erreichbar erscheint, muss in dieser Anordnung immerhin eine Fehlerquelle erblickt werden. Und wenn auch der originelle Einwurf Buff's, dass Steinsalz und Luft für Wärmestrahlen gleichfärbig seien, sich nicht bestätigte, so ist doch gewiss, dass Steinsalz nach Tyndall's eigenen Untersuchungen 16% absorbirt,[2] wenn Lampenruss die strahlende Fläche ist, ja, wie er ausdrücklich gegen Melloni und Knoblauch hervorhebt, dass Steinsalz nicht alle Strahlen in gleichem Verhältnisse durchlässt.[3]

Buff hatte behauptet, dass Tyndall nur desshalb in der Luft keine Absorption fand, weil Luft und Steinsalz dieselben Strahlen in fast ganz gleichem Masse absorbiren. Man habe die Diathermansie des Steinsalzes immer nur in der Luft untersucht und dann wieder die der Luft hinter Steinsalzplatten. Es ist dieser Einwurf vollkommen gerechtfertigt und erforderlich, dass man Steinsalz im luftleeren Raume auf seine Diathermansie prüfe, wenn man bei der Methode Tyndall's bleibt. Allein unsere Untersuchungen ohne Steinsalzplatten haben gezeigt, dass die von Tyndall gefundenen Zahlen, in wie weit sie sich auf Luft beziehen, vollkommen richtig sind.[4]

Die Anwendung der Steinsalzplatten bei der Untersuchung trockener Gase dürfte daher erlaubt sein, da das Procentverhältniss der absorbirten Strahlen durch die unvollständige Diathermansie des Steinsalzes nicht merklich beeinflusst zu werden scheint.

---

[1] Pogg. Ann. CXXIX.

[2] A. a. O. p. 322.

[3] A. a. O. p. 324.

[4] Übrigens hat Tyndall neuestens Buff's Einwürfe direct widerlegt. Proceedings of the Royal Society, Vol. XXX, Nr. 200, p. 10. Diese Arbeit ist uns nur durch das Referat im „Naturforscher“, XIII. Jahrgang, Nr. 16 bekannt.

Anders verhält es sich bei Dämpfen. Gegenüber den Einwürfen von Magnus, dass in der polirten Messingröhre Tyndall's an den Wänden und an den inneren Flächen der Steinsalzplatten Vaporhäsion eintreten müsse, sind wohl die vielen Erwiderungen Tyndall's nicht überzeugend.

Wir möchten den bekannten Ausführungen von Magnus nun aus einigen Versuchen nach Tyndall's eigenen Angaben einen unmittelbar in die Augen springenden Beweis für die Grösse der Vaporhäsion anreihen.

Tyndall hatte bemerkt, dass es nicht gleichgiltig sei, ob die Röhrenwände innen polirt seien oder nicht. Er erkannte, dass erst eine genaue Untersuchung Beruhigung darüber bringen könne, ob die Resultate sich proportional bleiben, je nachdem die Röhre polirt oder geschwärzt sei. Es wäre nun das Sicherste, die gleichen Untersuchungen mit der gleichen Röhre, das eine Mal polirt, das andere Mal geschwärzt, anzustellen und dabei genau Vorsorge zu treffen, dass alles Übrige bei den Versuchen gleich bleibe. Tyndall aber schwärzte nur die halbe Röhre und wandte bei den Untersuchungen mit letzterer nur 0·3" (engl.) Druck der zu untersuchenden Dämpfe an, während er sie mit Untersuchungen in der 48" langen polirten Röhre bei 0·5" Dampfdruck vergleicht.[1]

Bei solcher Ungleichheit der Bedingungen können wir es für nichts Anderes als einen blossen Zufall erkennen, wenn die in der Tabelle Tyndall's angegebenen untersuchten Dämpfe eine Proportionalität der Absorption in geschwärzter und polirter Röhre aufweisen. Tyndall findet nämlich, dass er die für die geschwärzte Röhre erhaltenen Zahlen nur mit 4·5 zu multipliciren habe, um die Zahlen für die polirte Röhre zu erhalten.

Jedoch stimmen die angegebenen Zahlen nicht so sehr überein. Die Tabelle XVIII[2] enthält 9 Substanzen. Wir setzen sie hieher.

---

[1] A. a. O. p. 35.

[2] A. a. O. p. 35. Diese und alle folgenden Übersetzungen sind so wörtlich als möglich.

Dampf	Absorption per 100 [1] Geschwärzte Rohre 0·3″ Druck	Polirte Röhre 0·5″ Druck	Absorption in der geschwärzten Röhre proportional zu
Schwefelkohlenstoff..	5	27 [2]	23
Jodmethyl	15·8	60	71
Benzol	17·5	78	79
Chloroform	17·5	89	79
Jodäthyl...........	21·5	94	97
Holzgeist	26·5	123	120
Methylalkohol	29·0	133	131
Chloramyl	30·0	137	135
Amylen	31·8	157	143

Die letzte Colonne gibt die mit 4·5 multiplicirten Werthe der ersten. Von diesen neun Stoffen finden wir schon drei, für welche die Resultate bedeutend von der Proportionalität abweichen. So Jodmethyl, welches in der letzten Colonne einen Unterschied von 16% gegen die vorletzte aufweist, dann Chloroform mit 11% und Amylen mit 9%. Wenn von neun Stoffen schon drei, das ist der dritte Theil, sich der Proportionalität nicht fügt, so ist zu erwarten, dass bei Vermehrung der Stoffe vielleicht noch grössere Abweichungen sich zeigen dürften, Abweichungen, welche es wohl schwer möglich machen, den Satz der Proportionalität aufrecht zu erhalten.

Tyndall selbst sondert nun folgende Fälle ab:[3]

„Mit der geschwärzten Röhre stellte sich die Reihe der Absorption folgender Substanzen, mit der niedersten angefangen, so:

Alkohol, Schwefeläther, Ameisenäther, Propionatäthyl,

wohingegen dieselbe mit der polirten Röhre so war:

---

[1] Der Ausdruck „Absorption per 100“ bedeutet hier die in Einheiten umgesetzten Grade des Galvanometerausschlages den Ausschlag von 1° gleich Eins gesetzt. — An späteren Orten jedoch meint Tyndall mit „Absorption per 100“ (wie im Deutschen) die Percente der Gesammtstrahlung.

[2] Statt dieser Zahl sollte man nach Tabelle VI, p. 27, die Zahl 14·8 erwarten.

[3] A. a. O. p. 35.

Ameisenäther, Alkohol, Propionatäthyl, Schwefeläther."

Also ganz verschieden! Wir finden aber in anderen Tabellen die Werthe für die Absorption dieser Stoffe in einer polirten Röhre bei 0·5" Druck, danach sind dieselben:

Ameisenäther (Table XIV, p. 32).............133
Alkohol (Table VII, p. 33)...................157[1]
Propionatäthyl (Table XV, p. 32).............168
Schwefeläther (interpolirt)...................180

Die letzte Zahl 180 ist nach den Tyndall'schen Versuchen interpolirt und absichtlich für unseren Fall so ungünstig, das heisst so klein als möglich genommen. Damit nun Schwefeläther vor Ameisenäther zu stehen komme, müsste der Ausschlag von 180 auf 133 herabsinken. Nehmen wir die Intensität der Gesammtstrahlung wieder ungünstig klein, etwa mit 300, so fände man, dass selbst bei einer Absorption von 50% das Resultat je nach Anwendung von geschwärzter oder polirter Röhre um etwa 30% seines Werthes schwanken würde.

Die oben gegebenen Zahlen sind wirklich gemessene Werthe und zwar mit der vollen Genauigkeit der Methode gemessen.

Wenn Tyndall glaubt, dass die Umkehrung der Reihenfolge vielleicht der Unreinigkeit der bei der geschwärzten Röhre angewandten Substanzen zuzuschreiben war, so ist klar, dass unreine Substanzen und ebenso deren Absorption ausser Discussion bleiben müssten. Dass dieser Grund nicht stichhältig, geht aus späteren Arbeiten hervor, wo Tyndall Glasröhren statt solcher aus Messing verwandte. Nun ist aber Glas „viel schwächer in Bezug auf die reflectirende Kraft als Messing"[2]. Es wird sich also die weniger stark reflectirende Glasröhre annähernd so verhalten müssen, wie eine zum Theil geschwärzte

[1] An oben citirter Stelle steht die Zahl 175. — Das ist jedoch entschieden ein Druckfehler, siehe Phil. Mag. (4), XXII, p. 192, wo die richtige Zahl steht. — Es muss heissen 157, denn diese Grösse entspricht einem Ausschlage von 60° (siehe Tyndall a. a. O. p. 29). — Auch p. 157: „Für einen gewöhnlichen Druck von 0·5" hält Alkohol genau zweimal so viel Wärme auf als Benzol. Benzol = 78 (Tabelle XII, p. 31) — 78 × 2 = 156.

[2] A. a. O. p. 71.

Metallröhre. Und in der That, Tabelle III des zweiten Memoirs[1] gibt genau dieselbe Reihenfolge der absorbirten Strahlenmengen, wie wir sie früher für die zur Hälfte geschwärzte Metallröhre citirt haben. Genaue Berechnungen sind in der Richtung nie möglich, weil Tyndall leider nur höchst selten die Gesammtstrahlung angibt.

Doch glauben wir schon jetzt aus den Zahlen Tyndall's selbst bewiesen zu haben: Es ist bei Anwendung einer polirten Metallröhre die gefundene Absorption strahlender Wärme eine andere als bei Anwendung von zur Hälfte geschwärzten oder Glasröhren. Es folgt dann von selbst, dass keiner der obigen Fälle, da in beiden Reflexion stattfindet, richtige Werthe liefert.

Wie sehr die Vaporhäsion als Fehlerquelle im Spiele war, ergibt sich auch noch aus dem genaueren Studium der Tyndall'schen Methode der Messung des in die Röhre zugelassenen Dampfes. Seine Vorrichtung[2] die grosse Experimentirröhre mit Dampf zu füllen, war bekanntlich kurz folgende. An der Experimentirröhre befand sich eine Glasröhre eingekittet, welche eine durch zwei Hähne verschliessbare kleine Kammer, nennen wir sie *M*, trug. Der eine Hahn erlaubte dieselbe mit der grossen Röhre in Verbindung zu setzen, der andere mit einem Raume, in welchem sich luftfrei jene Flüssigkeit befand, deren Dampf gemessen werden sollte. Offenbar wird, wenn dieser Hahn offen und der obere zu ist, *M* sich mit Dampf füllen, schliesst man dann aber den Hahn, der zur Flüssigkeit führt und öffnet den oberen, so ist die Verbindung von *M* mit der grossen Röhre bewerkstelligt und der in *M* befindliche Dampf dehnt sich in der ganzen Experimentirröhre aus. Dies kann nun so oft wiederholt werden, als beliebt und so die Röhre allmälig mit immer wachsender Dampfmenge gefüllt werden. Das Verhältniss, in welchem sich der in *M* befindliche Dampf ausdehnt, wenn er in die grosse Röhre kommt, ist durch den Cubikinhalt der letzteren gegeben, welcher nach Tyndall beiläufig 220 Cubikzoll englisch beträgt. Wir führen zur Erläuterung ein Beispiel, das des Ätherdampfes,

---

[1] A. a. O. p. 78.

[2] A. a. O., I. Memoir, p. 25.

mit Tyndall's eigenen Worten an. Nehmen wir an, *M* enthalte $^1/_{1000}$ Cubikzoll.

„Die Dämpfe haben aber beim Eintreten in die Röhre nur die der Laboratoriumstemperatur entsprechende Spannung, nämlich 12 Zoll. Diese müssen mit 2·5 multiplicirt werden, um sie auf Atmosphärendruck zu bringen. Wenn sich also das $^1/_{1000}$ eines Cubikzolles, dessen Absorption, wie gezeigt, der Messung noch zugänglich ist, in eine Röhre vom Rauminhalt 220 Cubikzoll ausdehnt, dann würde es eine Spannung von

$$^1/_{220} \times {}^1/_{2\cdot5} \times {}^1/_{1000} = {}^1/_{500000}$$

einer Atmosphäre haben.“ [1]

Zur Untersuchung der Genauigkeit dieser Methode wählen wir nun als Beispiele: Schwefelkohlenstoff und Benzol, weil gerade in den Tabellen dieser Stoffe eine Controle leicht möglich ist.

Aus der Tabelle für Schwefelkohlenstoff entnehmen wir

Table VI.[2] Schwefelkohlenstoff. Masseeinheit = $^1/_2$ Cubikzoll.

Masseinheiten	1·0, 2·0....	7·0,	8·0,	9·0..13·0,	14·0,	15·0
Absorptionen	2·2, 4·9....	13·8,	14·5,	15·0..17·5,	18·2,	19·0

Überdies gibt Tyndall noch die Absorption bei einem Quecksilberdruck von $^1/_2$ und 1 Zoll zu 14·8, resp. 18·8 an.

Nun ist zweifellos der Schluss berechtigt, dass, so oft dieselbe Absorption eintritt, gleichviel Dampfmoleküle, also (bei gleicher Temperatur) gleicher Dampfdruck vorhanden sein müsse. Bei $^1/_2$ Zoll Druck tritt nun eine Absorption von 14·8 ein, dieselbe Absorption tritt nach der Tabelle ein, wenn *M* etwa 8·6mal in die grosse Röhre entleert wird. Es muss also nach dieser 8·6maligen Entleerung ebenfalls $^1/_2$ Zoll Druck in der Röhre herrschen. Es lässt sich hieraus aber leicht berechnen, was für ein Druck in *M* für sich jedesmal herrschen müsste, damit dieses Resultat erreicht werde.

Bezeichne x diesen im *M* für sich herrschenden Druck, so wird, nachdem *M* mit der grossen Röhre in Verbindung gebracht wurde, in der Röhre ein Druck von $\frac{x}{220}$ herrschen, da der Dampf

---

[1] A. a. O. p. 27.

[2] A. a. O. p. 27.

sich auf ein 220faches Volumen ausdehnt, wenn der Inhalt von M 1 Cubikzoll betragen würde; da aber der Inhalt von M in unserem Falle nur $^1/_2$ Cubikzoll beträgt, so hat die Röhre das 440fachen Volumen von M und es muss sich der Dampf von M auf das 440fache ausdehnen, so dass der Druck x 440mal kleiner wird, d. h. $\frac{x}{440}$. Nach 8·6maliger Wiederholung des Processes, also nachdem diese Spannung $\frac{x}{440} \times 8{\cdot}6$ der Röhre mitgetheilt wurde, soll aber nach den Angaben der Tabelle der Gesammtdruck in der Röhre $^1/_2$ Zoll Quecksilberdruck geworden sein. Wir haben daher die Gleichung:

$$\frac{x}{440} \times 8{\cdot}6 = {}^1/_2{}'' \text{ oder } x = 25{\cdot}6'' \text{ Quecksilberdruck.}$$

Führt man die gleiche Rechnung mit den Zahlen, welche der Absorption bei 1 Zoll Druck in der Tabelle entsprechen, so findet man x wiederum aus der Gleichung

$$\frac{x}{440} \times 14{\cdot}8 = 1 \text{ oder } x = 29{\cdot}9 \text{ Zoll Quecksilberdruck.}$$

Es ergäbe sich sonach eine Dampfspannung des Schwefelkohlenstoffes in M für sich von einer ganzen Atmosphäre beiläufig. Da dies nur bei einer Temperatur von 46° C. möglich war, so ist hier eine Fehlerquelle aufgedeckt, deren Ursachen man nachforschen muss.

Für Benzol gestalten sich die Rechnungen noch überraschender. Die Tabelle gibt uns folgende Anhaltspunkte.

Table XII.[1] Benzol. Masseinheit = $^1/_{10}$ Cubikzoll.

Masseinheiten:	1	18·0, 19·0, 20·0
Absorptionen:	4·5...	67·0, 69·0, 72·0

Ferner ist bei einem Quecksilberdruck von $^1/_2$ Zoll die Absorption 78.

Wenn man obige Zahlen nur ein wenig extrapolirt, findet man, dass bei 22·5maliger Entleerung von M in die grosse Röhre eine Absorption von 78 erreicht wird, welche der Absorption bei

---

[1] A. a. O. p. 31.

$^1/_2$ Zoll Quecksilberdruck entspricht. Die gleiche Rechnung wie oben ergibt

$$\frac{x}{2200} \times 22 \cdot 5 = 0 \cdot 5'' \text{ oder } x = 99 \cdot 3'' \text{ Quecksilberdruck,}$$

d. h. es müsste eine Temperatur von etwa 100° C. geherrscht haben.

Die Erklärung dieser Unmöglichkeiten dürfte etwa so zu geben sein. Regnault[1] hatte beobachtet, dass die Spannung der Dämpfe im luftleeren Raume grösser sei, als im lufterfüllten und erklärte dies aus der Condensation an den Wänden. Dadurch wird die Spannung des Dampfes verringert und während im luftleeren Raume von der Flüssigkeit momentan der Ersatz geliefert wird, dauert dies im lufterfüllten Raum längere Zeit, so dass die volle Dampfspannung nie erreicht werden kann. Daraus erklärt sich wohl auch das Resultat obiger Rechnungen. Wenn in der luftleeren Kammer M aus der unterhalb befindlichen Flüssigkeit Dampf sich bildete, so condensirte sich ein Theil an den Wänden und floss da unsichtbar herab.

Wurde die Kammer von der Flüssigkeit abgeschlossen, so befand sich in ihr nicht nur der Dampf, sondern auch ein Dampfherd, diejenige Flüssigkeit nämlich, die sich an den Wänden condensirt hatte. Dann dehnte sich nicht nur der Dampf bei Öffnung des oberen Hahnes in die grosse Röhre aus, es verdampfte auch die in M condensirte Flüssigkeit. Es wird nun auch zweifellos in der grossen Röhre Condensation stattfinden, doch wird, da der Verdampfung ein Ziel gesetzt ist, ein Gleichgewichtszustand eintreten. So scheint uns obige Rechnung eine Erklärung zu finden, zugleich aber auch auf eine Weise die Vaporhäsion als Fehlerquelle in Tyndall's Versuchen hervorzutreten, dass seine Resultate als durchweg von anzweifelbarem Charakter erscheinen müssen. — Ja noch mehr! In späteren Versuchen ändert Tyndall[2] die Art, wie er den Dampf einströmen lässt, dahin ab, dass er direct von einem Fläschchen, in welchem sich luftfrei die betreffende Flüssigkeit befand, und das er so vorbereitet mit der Experimentirröhre in Verbindung brachte, Dampf einströmen

[1] Pogg. Ann. XCIII. Memoires de l'Acad. T. XXVI.

[2] A. a. O. Memoir II, pag. 85.

liess, dessen Spannung durch's Quecksilbermanometer gemessen wurde. Die riesige Condensation, welche wir vorhin im kleinen Raum *M* längs der Wände constatirt haben, findet nun nach Ausschaltung von *M* in der grossen Röhre statt.

Es ist ferner auch noch eine andere Ungenauigkeit in der Methode Tyndall's hervorzuheben, wenn es sich nämlich um Angabe der Percente handelt. Es ist dies eine Folge der Compensationsmethode, wie er sie anwendet. Die Empfindlichkeit, welche bezüglich der Angabe der Absorption in Einheiten des Galvanometer, den ersten Grad = 1 gesetzt, erreicht wird, ist reichlich aufgewogen durch die Ungenauigkeit, welche in Bestimmung des Ausschlages der Totalwärme in diesen Einheiten herrscht, da diese Ausschläge 70—80° betragen und 1 Grad in dieser Lage schon gleich 20 Einheiten ist.

Vielleicht ist das der Grund, warum Tyndall es fast durchgehends unterlässt, den Ausschlag der Totalwärme anzugeben; die Anlage der Tabellen Tyndall's erlaubt es fast, in keinem uns interessirenden Falle etwas Anderes als ein beiläufiges Verhältniss der Absorptionen der jedesmaligen Stoffe zu ermitteln, die Angabe der Absorption in Percenten bleibt fast durchgehends unmöglich.

Ausser den vielen Arbeiten Tyndall's über Absorption strahlender Wärme in Dämpfen ist uns in dieser Richtung nur noch die Arbeit von Hoorweg[1] bekannt. Dieser Experimentator versuchte jedoch die Vaporhäsion dadurch zu vermeiden, dass er einen Dampfstrom frei im Zimmer zwischen Wärmequelle und Thermosäule aufsteigen liess. Dass eine quantitative Untersuchung so weniger genaue Resultate liefern muss, als bei der nun sogleich zu schildernden von uns angewandten Methode, liegt auf der Hand. Überdies richtet Hoorweg sein Hauptaugenmerk auf das Verhalten des Wasserdampfes und es steht dieses sein Resultat mit unserem in viel geringerem Widerspruche als das von Tyndall. Auf diesen Punkt soll bei Besprechung der Absorption des Wasserdampfes noch zurückgekommen werden.

---

[1] Pogg. Ann. CLV.

Beschreibung der angewandten Apparate und der Versuchsmethode.

Von den soeben gegebenen Betrachtungen ausgehend, und von vielen misslichen Erfahrungen belehrt, stellten wir uns Methode und Apparat schliesslich in folgender Weise fest.

Es galt die Steinsalzplatten und jegliche Reflexion zu vermeiden und dennoch die Thermosäule, so wie die als Wärmequelle wirkende Strahlungsfläche so im eigentlichen Versuchsraume anzubringen, dass trotzdem keinerlei Leitung und keinerlei Luftströmung stattfinden konnte. — Diese Aufgabe glauben wir mittelst eines Apparates gelöst zu haben, welchen beiliegende Tafel in etwa $^1/_{10}$ seiner natürlichen Grösse zu veranschaulichen sucht.

A ist das eigentliche Versuchsgefäss, ein umgekehrter schmaler Glassturz, dessen Öffnung nach oben liegt. Am Boden des Gefässes befindet sich auf einem Holzträger *b* die Thermosäule *S*, welch' letztere keinerlei Auffangsvorrichtung (konische Reflectoren oder dergleichen) gegen oben besitzt, sondern die betreffende mit Russ sehr sorgfältig geschwärzte Fläche ganz frei gegen die Wärmequelle richtet, während die untere Seite durch einen baumwollenen Verband gegen jede plötzlichere Temperaturänderung geschützt war. Die obere Öffnung des Gefässes *A* ist durch ein die Strahlungsvorrichtung tragendes, eigenartiges Gefäss *B* luftdicht verschlossen. Dieses besteht aus der Bodenplatte von Metallblech *c*, in deren runde Öffnung in der Mitte eine 3·5 Cm. Durchmesser besitzende Metallröhre *l* eingelöthet ist. In letzterer befindet sich in etwa $^1/_5$ der ganzen Höhe das dünne Kupferblech *a*, welch' letzteres ebenso wie auch *l* sehr sorgfältig mit Lampenruss geschwärzt ist. Die Entfernung von *a* nach *S* war gleich 310 Mm. In die Bodenplatte *c* ist noch eine zweite Röhre *i* eingelöthet, in welche der die Manometerröhre *e*, die Leitungsdrähte und die zur Luftpumpe führende Röhre *r* tragende Kautschukpfropf luftdicht eingekittet ist. Ausserdem trägt die Bodenplatte *c* einen auf ihrem aufgeworfenen Rande wasserdicht aufgekitteten, beiderseits offenen Glasring *h*, welcher gestattet, dass fliessendes Wasser fortwährend um die Röhre *l* circuliren kann. Das ganze Gefäss *A* wurde in ein Eiscalorimeter

von Lavoisier-Laplace *C* gebracht. Das Wasser, das unmittelbar von der Wasserleitung durch *q* in den inneren Raum zufliesst, umspült das Gefäss *A* und strömt oben in den äusseren Raum über und durch die Röhre *s* ab. — Durch die Gesammtheit dieser Vorrichtung wurde bewirkt, dass das ganze Gefäss *A* rings von Wasser immer gleicher Temperatur umgeben war, so dass auch die Thermosäule von Seite der Glaswand *A* immer gleiche Strahlungsintensitäten empfing. Die Zuleitungsröhre *p* für das obere Kühlgefäss mündet ausserdem in eine Bleiröhre, welche um den Aufsatz *l* geschlungen und gegen denselben wie ein Sieb durchlöchert ist. *l* wird also ringsum fortwährend von zufliessendem Wasser unmittelbar getroffen. — Aus *B* fliesst das Wasser über den Rand von *h* nach *C* ab.

Es braucht wohl nicht erst bemerkt zu werden, dass die Temperatur des Wassers durch eingebrachte Thermometer immer verfolgt wurde; es zeigte sich im Laufe der Monate eine kleine Veränderlichkeit; während der Dauer einer Versuchsreihe blieb sie aber immer constant.

Nachdem so überall die Temperatur gleich hoch, soll nun plötzlich das Blättchen *a* auf eine bestimmte höhere Temperatur gebracht werden. Wir suchten dies mittelst eines plötzlich gegen *a* geleiteten Stromes von Wasserdampf zu erreichen. Beim Zusammenstellen des Erhitzungsapparates war aber vor Allem die Erwägung massgebend, dass das dünne Kupferblättchen *a* bei den Versuchen einer Versuchsreihe immer gleich hoch erhitzt werden müsse. Da jedoch die Abkühlung durch Leitung wegen der grossen Nähe des Kühlwassers eine bedeutende war, so konnte in Bezug auf die nach unten gegen die Thermosäule *S* plötzlich auftretende Strahlung nur dann Gleichheit errungen werden, wenn immer gleich viel Dampf mit gleicher Geschwindigkeit und wohl auch in gleicher Richtung und in gleicher Höhe über *a* einströmt. — Dadurch war bedingt, dass man im Dampfentwicklungsapparate *M* immer gleiche Mengen Dampf gleich rasch erzeugen musste. Zu diesem Zwecke musste bei eintretendem Sieden immer annähernd gleich viel Wasser in *M* und auch die dampferzeugende Flamme immer von gleicher Grösse sein. Ersteres wurde erreicht, indem man eine eigene Füllungsvorrichtung herrichtete. In den Kolben *K*, der bis etwa $^5/_6$ seines

Inhaltes mit Wasser angefüllt und mit seinem Halse nach abwärts über dem Trichter *T* angebracht wurde, führen durch einen Kautschukpfropf luftdicht zwei Glasröhren, welche aussen gleichwiet hinabreichen, deren eine aber innerhalb des Kolbens in die Luft hinaufreicht, während die andere knapp hinter dem Korke abbricht. Durch diese Vorrichtung wird bekanntlich das Wasserniveau in *T* in einer bestimmten Höhe fixirt.

Vor Beginn jeder Erhitzung wird ein Quetschhahn bei *o* geschlossen und, wie der einzelne Versuch vorbei, wieder geöffnet. Um eine jedesmal gleich starke Hitze unter *M* hervorzubringen, wurde ein Manometer *m*, welches mit Petroleum gefüllt war, in die Gasleitung des Brenners *z* eingeschaltet und mittelst der Quetschvorrichtung *y* regulirt. Ein anderes Manometer *d* gab einen in *M* eventuell auftretenden Überdruck an. Man wartete, bis die Dampfentwicklung so heftig wurde, dass der Dampf mit Macht durch die Röhre *r* bei *w* ausströmt. Diese Röhre bestand im Anfang und Ende aus Glasröhren, welche durch ein Mittelstück von Kautschukschlauch verbunden waren und war mit Leinwand umwickelt, um vorzeitige Condensation des Wasserdampfes zu vermeiden. Diese ganze biegsame Röhre endete in den Kork *w*, mittelst welches sie nun auf das Messingrohr *l* aufgesetzt wurde und nach *w'* zu liegen kam. Der Kork hatte seitwärts Einschnitte, welche dem Dampfe, nachdem er das Blättchen *a* getroffen hatte, zu entweichen erlaubte. Durch in der Zeichnung nicht angebrachte Schirme war die ganze Dampfentwicklungsvorrichtung von dem Apparate *A*, *B*, *C* getrennt.

Am Quecksilbermanometer *R* konnte der in *A* herrschende Druck abgelesen werden. Die Luftpumpe *D*, eine gute Ekling'sche Pumpe, diente zum Auspumpen von *A*. Bei den Versuchen mit Dämpfen wurde die Eprouvette *N*, nach Art von Waschflaschen hergerichtet, angewandt. Die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, wurde in dieselbe gefüllt und damit kein Dampf in *A* niedergeschlagen werden könne, die Eprouvette in ein Gefäss gebracht, durch welches Wasser der Wasserleitung floss, so dass der Dampf bei derselben Temperatur sich bildete, welche in *A* herrschte. Getrocknete und gereinigte Luft wurde durch die Flüssigkeit in kleinen Bläschen langsam einströmen gelassen, um der Sättigung bei der betreffenden Temperatur

sicher zu sein. Während *A* in einem Zeitraum von etwa 1·5 Minuten sich total mit Luft hätte füllen können, öffneten wir den Hahn *b* so wenig (*g* wurde geschlossen), dass es 2 Stunden brauchte, um *A* gänzlich zu füllen. Nun wird im Apparate *A* Luft mit dem betreffenden Dampfe von der der Temperatur entsprechenden Maximalspannung sich befinden. Allerdings wird an den Wänden etwas Dampf verdichtet werden und dadurch die Spannung eine geringere.

Hier ist, wie wir glauben, die einzige nicht ganz beseitigte Fehlerquelle unserer Methode, die jedoch kaum in hervorragender Weise auf die Resultate einfliessen kann. Dass auch auf der Thermosäule und auf der Strahlungsfläche *a* ein wenig Dampf sich condensirt, macht natürlich nichts, denn es wird dadurch vielleicht ein Theil der Strahlung absorbirt, dann aber wirkt die sehr feine, dünne Flüssigkeitsschichte wie eine kleine Verstärkung der Russschichte.

Die Luft, welche dazu bestimmt war, als Trägerin des Dampfes zu dienen, kam aus dem Gasometer *G*, in welchen sie durch eine eigene Leitung direct aus dem Hofraume des Institutsgebäudes gebracht wurde. Von *G* aus geht sie durch mehrere Chlorcalciumröhren und dann durch die drei eigenthümlichen Waschapparate *O*, *P* und *Q*. In *P* und *Q* befinden sich etwa haselnussgrosse Glasstücke, welche man durch einen Tag hindurch in siedender Salpetersäure gereinigt und hierauf nach *P* und *Q* gebracht hatte. Nach mehrmaligem Ausspülen mit destillirtem Wasser kommt der Kork auf das Glasgefäss, und, naehdem das Ganze luftdicht gemacht, wurde durch etwa drei Wochen völlig trockene reine Luft mittelst einer Bunsen'schen Luftpumpe durchgezogen, dann der ganze Apparat mit chemisch reiner H_2SO_4 durch die heberförmig gebogene Glasröhre gefüllt.

Nach 24 Stunden wurde die H_2SO_4 auf demselben Wege wieder hinausgeblasen und das Ende der Glasröhre sehr sorgfältig gereinigt. In *O* hingegen befanden sich Marmorstücke, die ebenso mittelst Salzsäure an der Oberfläche gereinigt und nach vollständiger Waschung und Trocknung mit Kalilage befeuchtet wurden. Diese Art von Reinigungsapparaten stammt der Hauptsache nach von Tyndall[1] her und sollte bei allen Arbeiten, die

[1] A. a. O. p. 74.

grösste chemische Reinheit der Gase voraussetzen, statt der bisher gewählten Bunsen'schen Waschflaschen verwendet werden. Endlich sei auch noch die Glasröhre x erwähnt, welche mit reiner Baumwolle und oben mit Asbest gefüllt ist, um jene organischen Bestandtheile zurückzuhalten, welche nach Tyndall [1] nur auf diese Art entfernt werden könnten.

Das Galvanometer, ein einfacher Thermomultiplicator, dessen Kupferdraht mit eisenfreier weisser Seide übersponnen ist, befand sich mehrere Zimmer vom eigentlichen Versuchsraum entfernt. Es zeigte sich nämlich, dass das Galvanometer seine Ruhelage ganz bedeutend mit der Temperatur änderte, daher in dem Zimmer, in welchem es sich an einem Wandtischchen befand, durch sorgfältigen Verschluss der Fensterläden jeglicher Temperaturwechsel vermieden wurde. Das Instrument hatte eine Spiegelablesung und befand sich die Scala in 3 Metern Entfernung vom Spiegel. Vor der Scala lag ein horizontales Brett, auf welchem mittelst einer Schnur das Gasflämmchen, das zur Beleuchtung eines kleinen Theiles der Scala dient, ganz bequem von dem beim Fernrohre Sitzenden verschoben werden kann.

So wird die Scala selbst bei grossen Ausschlägen noch ganz leicht beleuchtet, ohne grössere Vorrichtungen dazu anbringen zu müssen, welche die Temperatur des Locales viel zu sehr erhöhen würden.

Die Leitung zum Galvanometer bestand aus 3·5 Mm. dickem Kupferdraht und war keinerlei Klemmschraube angewendet. Dort, wo dieser Kupferdraht mit den aus A herausführenden Drahtenden verbunden werden musste, waren die sorgfältig polirten Drähte fest um einander gewickelt, und dann, nachdem sie behutsam gefirnisst, ins Wasser der Leitung gebracht, um keinerlei Thermostrom zu veranlassen.

Der eine der beiden Leitungsdrähte war völlig isolirt, denn wir hatten Gelegenheit, eine von Lamont [2] bereits gemachte

[1] A. a. O. Memoire 10, p. 341.

[2] Lamont. Der Erdstrom. Leipzig, bei Voss. Seite 7. — Wenn die eine Leitung unseres Galvanometers zur Wasserleitung geführt wurde, und das andere nach gewöhnlichen Begriffen vollkommen isolirte Ende mit der Hand berührt wurde, entstand in dem scheinbar ungeschlossenen Stromkreise ein ganz bedeutender Strom, der gegen 100 Scalentheile Ausschlag lieferte.

Erfahrung selbst zu erproben, dass nämlich ganz trockenes Holz für schwache Ströme kein Isolator ist.

Der Gang eines einzelnen Versuches war folgender. Nachdem bei richtiger Justirung der Wassermenge im Siedeapparate und des Gasdruckes für den Brenner das Wasser in heftiges Kochen gerathen war, verfügte sich der Eine von uns zum Galvanometer, während der Andere sich bereit hielt, den Schlauch, durch welchen der Dampf ausströmte, in die Röhre l zu stecken. Auf ein Zeichen desjenigen, der beim Galvanometer war, geschah dies. Es wurde zur Zeit des Zeichens die Ruhelage des Galvanometers abgelesen, gleichzeitig der Dampfstrahl auf a geleitet; der momentan entstandene Strom trieb die Galvanometernadel aus der Ruhelage, wo ausser dem ersten Ausschlag noch drei Umkehrpunkte abgelesen wurden. Die ganze Beobachtung dauerte etwa 1·5 Minuten. Wir glauben, auf diese Weise mit Bestimmtheit alle Fehler vermieden zu haben, welche aus entstandenen Luftströmungen hergeleitet werden. In der That war aus absichtlich in die Länge gezogenen Beobachtungen, deren wir viele zu dem Zwecke machten, zu ersehen, dass, wenn zur Zeit des dritten Umkehrpunktes das Maximum erreicht war, es zur Zeit des vierten noch constant blieb, dass aber grösstentheils eine kleine Zunahme in der Zeit vom dritten zum vierten Umkehrpunkte wahrgenommen wurde. Erst beim sechsten, oft auch erst beim achten Umkehrpunkte, fingen die eingetretenen Luftbewegungen an, sich bemerkbar zu machen.

Das logarithmische Decrement für die Schwingungen des Nadelpaares wurde so oft als möglich bestimmt und aus den auf den ersten Ausschlag folgenden drei Umkehrpunkten der wahre Ausschlag berechnet nach der leicht aus der gewöhnlichen sich ergebenden Formel:

$$\text{Ausschlag} = \frac{(p_2+p_3)+k\,(p_3+p_4)}{2\,(1+k)} - R,$$

worin k das Dämpfungsverhältniss zweier auf einander folgender Schwingungen, R die ursprüngliche Ruhelage und p_2, p_3, p_4 die betreffenden Umkehrpunkte bedeuten. Der allererste Ausschlag wurde, wie man sieht, nicht verwendet, weil die Schnelligkeit, mit der das Dampfrohr auf l aufgesteckt wurde und ähnliche Zufälligkeiten manchmal auf denselben störend einwirkten.

Es zeigte sich bei Berechnung obigen Bruches überflüssig, die Scalentheile auf Bogenlängen umzurechnen. Nachdem in der oben beschriebenen Weise der einzelne Versuch vorüber war, wurde die Röhre *v* wieder in die ursprüngliche Lage gebracht und durch zeitweiliges Öffnen des Quetschhahnes *o* der ursprüngliche Wasserstand hergestellt und überdies noch der kleine Hohlraum über *a* sorgfältig getrocknet.

Eine ganze Versuchsreihe wurde nun so angeordnet, dass zuerst drei Versuche im luftleeren Raum gemacht wurden, und zwar immer in Zwischenzeiten von je 30 Minuten. Dann wurde das Galvanometer mittelst einer den parallel laufenden Leitungsdrähten quer aufgepressten Kupferbrücke abgeblendet, so dass jetzt *A* ausgepumpt werden konnte. Bliebe das Galvanometer eingeschaltet, so würde die durch die Verdünnung der Luft bei *S* hervorgerufene Abkühlung einen für das empfindliche Galvanometer schädlichen, starken Thermostrom hervorrufen. Nachdem *A* mit dem zu untersuchenden Gase oder Dampfe gefüllt ist, braucht es einer Unterbrechung von etwa 2 Stunden, damit die durch das Einströmen erhöhte Temperatur wieder auf die des umgebenden Wassers sank. Dann kommen wieder die Einzelversuche in der bereits beschriebenen Weise.

Da die ausgedehnteren unserer Versuchsreihen einen Zeitraum von 12 bis 14 Stunden in Anspruch nahmen, und uns eine so lange zusammenhängende Zeit bei Tage selten zur Verfügung stand, wählten wir fast immer die Nächte als Versuchszeit, was wegen der äusserst ungünstigen Lage des Institutsgebäudes auch nach anderer Richtung hin als sehr vortheilhaft sich erwies. Die von der nahen, sehr lebhaften Verkehrsstrasse ausgehenden Erschütterungen nämlich irritirten das Galvanometer bei Tage ganz merklich, und war die Ruhelage bei den Nachtversuchen eine viel constantere.

Versuchsresultate.

1. Reine, trockene Luft.

Die Absorption dieses Gasgemenges ist jedenfalls von höchstem physikalischem Interesse und massgebend für alle Arbeiten auf dem Gebiete der strahlenden Wärme. In unseren anfänglich

sehr stark differirenden Resultaten wurde erst dann Übereinstimmung erhalten, nachdem all' die besprochenen Vorsichtsmassreln getroffen waren. Von der sehr grossen Anzahl unserer Versuche, welche zum Theile auch mit Schneekühlung gemacht wurden, theilen wir zwei mit.

In allen folgenden Tabellen bedeutet R_0 die Ruhelage des Galvanometers vor der Erhitzung, R_1 die berechnete Ruhelage, nachdem der Dampf auf das Blättchen geströmt ist. J endlich gibt, die Intensität der eintretenden Strahlen = 100 gesetzt, die durch das Medium durchgegangene Strahlung; k bedeutet das Verhältniss zweier aufeinander folgenden Amplituden, und t in Celsiusgraden die Temperatur des Wasserbades.

	Name und Druck des Gases	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
			p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
$t = 6·8°$	Reine Luft Atmosphärendruck	66	663	543	660	608	622·8	556·8		
		66	675	538	666	608	624·9	558·9	557·1	100·08
		66	682	534	664	603	621·6	555·6		
	Vacuum	66	650	540	658	611	622·3	556·3		
		67	652	541	662	610	624·1	557·1	556·7	100·00
		67	657	538	662	610	623·6	556·6		
$k = 1·9$	Reine Luft Atmosphärendruck	65	682	531	655	605	617·2	552·2		
		66	684	531	654	615	619·5	553·55	553·8	99·49
		68	677	534	663	611	623·7	555·7		
	Vacuum	66	648	537	656	609	620·1	554·1		
		66	647	538	655	609	619·6	553·6	553·9	99·50
		64	647	535	653	608	617·9	553·9		
$t = 6·8$	Reine Luft Atmosphärendruck	65	674	542	648	612	616·6	551·1		
		65	682	543	654	603	618·6	553·1	551·3	100·14
		66	690	530	655	602	616·1	550·1		
	Vacuum	66	661	544	650	605	617·0	551·0		
		65	659	539	650	603	615·5	550·5	550·5	100·00
		64	658	537	648	602	613·9	549·9		

Name und Druck des Gases	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
		p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
Reine Luft	63	670	538	645	596	610·5	547·5		
Atmosphären-	64	670	538	648	600	613·3	549·3	548·1	99·56
druck	66	688	532	650	601	613·6	547·6		
	65	660	540	650	603	615·6	550·6		
Vacuum	65	661	539	651	604	616·3	551·3	550·4	99·90
	64	658	535	651	600	613·3	549·3		

Zur Einrichtung dieser und aller folgenden Tabellen bemerken wir, dass, Raumersparnisses wegen, manchmal zwei ganz verchiedene Versuchsreihen nur durch einen dicken Strich getrennt, unmittelbar unter einander gedruckt sind.

Es zeigte sich, dass bei unserem Galvanometer im Laufe der Zeit die Ausschläge immer kleiner wurden, theils weil die Astasie der Nadeln sich verringte, besonders jedoch, weil die Stelle, wo die Enden der Leitungsdrähte sich berührten, trotz des sorgfältig angebrachten Firnisses nach und nach oxydirten, und so der Leitungswiderstand wuchs. Diese Veränderungen waren allerdings während einer Versuchsreihe verschwindend klein, sie bewirkten aber, dass die unter einander gedruckten Versuchsreihen, zwischen welchen oft ein Zwischenraum von Monaten liegt, grosse Verschiedenheit der absoluten Ausschläge aufweisen.

Was speciell die oben gegebene Tabelle betrifft, so geht daraus mit aller Evidenz hervor, dass die Absorption der Wärmestrahlen von einer Wärmequelle von 100° C. in einer Schichte von 31·0 Cm. unmessbar klein ist.

Denn, wenn wir das Mittel aus den ersten und dritten drei Versuchen nehmen und mit den mittleren drei combiniren, ebenso die zweiten und vierten mit dem dritten, erhalten wir für J

Vacuum:	100·00	99·95	100·00	99·75
Luftvoll;	99·85	99·56	99·78	99·49

oder im Mittel, dass von 100 eintretenden Strahlen 99·78 au

treten. Diese Differenz jedoch liegt entschieden innerhalb der Beobachtungsfehler.

2. Feuchte Luft.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag (in Scalentheilen)	Mittel (in Scalentheilen)	J
$t = 6·8°$	Reine trockene Luft Atmosphärendruck	66	673	524	655	590	611·1	545·1		
		65	662	525	654	589	610·5	545·5	545·8	100·00
		63	661	523	650	594	609·7	546·7		
	Wasserdampf 7·4 Mm.	64	688	523	658	592	613·4	549·4		
		65	695	523	660	590	613·4	548·4	549·7	100·71
		66	698	526	663	596	617·4	551·4		
$k = 1·9$	Reine trockene Luft Atmosphärendruck	64	693	520	661	594	614·7	550·7		
		67	693	525	663	596	617·3	550·3	551·0	100·95
		65	694	524	661	599	617·1	552·1		
	Wasserdampf 7·4 Mm.	66	696	524	664	594	616·9	550·9		
		65	684	525	661	593	615·3	550·3	550·4	100·84
		66	683	527	660	596	616·1	550·1		
$t = 6·8°$	Wasserdampf 7·4 Mm.	66	693	520	660	583	610·5	544·5		
		64	692	521	658	582	609·6	545·6	545·2	99·87
		69	701	528	663	587	614·5	545·5		
	Reine trockene Luft Atmosphärendruck	63	693	522	658	583	610·0	547·0		
		62	680	525	655	583	609·0	547 0	545·8	100·00
		62	686	518	654	577	605·3	543·3		
$k = 1·9$	Wasserdampf 7·4 Mm.	66	697	526	660	579	610·3	544·3		
		69	707	531	672	587	619·8	550·8	546·4	100·11
		66	697	525	660	579	610·2	544·2		

In bekannter Weise geordnet, haben wir für J

Luft:	100·00	100·00	100·00
Wasserdampf:	100·24	100·17	99·99

oder im Mittel, dass von 100 eintretenden Strahlen 100·20 austreten. Es ist also das Resultat dieser Versuche, dass feuchte

Luft Wärmestrahlen von einer Wärmequelle von 100° C. nicht merklich absorbirt. Es wurde keine irgend denkbare Vorsichtsmassregel ausser Acht gelassen. Wir änderten die Einströmungsvorrichtung verschieden ab, liessen auch Luft lange Zeit über Wasser im Gasometer stehen und trieben diese gewiss wasserdampfhältige Luft durch mehrere Waschflaschen in den Versuchsraum, allein mit demselben negativen Resultate. Dieses Resultat war scheinbar um so auffallender, als alle Versuche der Absorption der Wärmestrahlen der Sonne in der Atmosphäre eine Absorption ergeben, welche, da sie der reinen Luft nicht zugeschrieben werden kann, allgemein auf Rechnung des Wasserdampfes gesetzt wird.

Dem gegenüber steht das Resultat Tyndall's, der bei einer Wärmequelle von 100° C. 4—6% Absorption [1] fand, ebenso auch bei einer höheren Temperatur der Wärmequelle.

Schon oben ward gezeigt, dass am Steinsalz und an den polirten Innenwänden der Röhre Vaporhäsion eintreten müsse. Wir haben dem nichts Wesentliches mehr beizufügen. Nur dürfte die Bemerkung erlaubt sein, dass Tyndall's Versuche in offener Luft, ohne Röhre, wohl er selbst nicht für entscheidend ansehen dürfte und dass dabei die Reflectoren der Thermosäule immer noch blieben und so theilweise den Abgang der Röhre illusorisch machen mussten, ein Einwurf, der auch die Arbeit Hoorweg's trifft. [2] Wir möchten da einen Gedanken in Frageform aussprechen, der uns beim Studium dieses Gegenstandes immer und immer wieder aufstieg. Warum hat Tyndall nicht die einfachste Art die Einwürfe von Magnus zu widerlegen, gewählt und eine

[1] A. a. O. pag. 133, 134.

[2] A. a. O. pag. 131. — Die von Frankland auf Ersuchen Tyndall's wiederholten Versuche führten zum gleichen Resultate. — A. a. O. pag. 153. Für mit Wasserdampf gesättigte Luft bei einer Temperatur von etwa 12° C. gibt er $5^1/_2$% an.

[3] Hoorweg (Poggendorff's Ann. CLV) will auf diesem Wege ebenfalls eine Absorption, wenngleich um mehr als die Hälfte kleiner als Tyndall gefunden haben. Uns scheint die Methode mit Wasserdampf gesättigte Luft frei aufsteigen zu lassen, durchaus nicht einwurfsfrei. Sollten sich da nicht bei der geringsten Ursache unsichtbare Wasserbläschen bilden? Werden die Wände der Reflectoren und Thermosäule thatsächlich unbeeinflusst bleiben.

geschwärzte, mit Diaphragmen versehene Röhre statt der polirten angewendet? Warum hat er sich darauf beschränkt, einmal **eine** (so wenig vorwurfsfreie) Untersuchung mit **halb** geschwärzter Röhre zu machen, um sich dann immer darauf zu berufen und zu behaupten, die Wirkung bleibe sich proportional? Es scheint so einfach, dass wir uns sehr verwundern, wieso **Tyndall** sich nie entschliessen konnte, mit geschwärzter Röhre zu experimentiren.

Eine vielleicht ganz überzeugende Darlegung lassen wir weiter unten folgen.

Im Folgenden geben wir die Resultate unserer Untersuchungen über Gase und Dämpfe. In Bezug auf erstere weichen unsere Zahlen sehr wenig von denen **Tyndall's** ab, während wir bei den Dämpfen fast durchgehend neue Werthe erhielten. Manche derselben wurden mit derselben minutiösen Genauigkeit und Sorgfalt gemessen, wie die beiden vorhergehenden, indem wir Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen Druck und Absorption zu erhalten hofften. Doch lässt sich aus den Versuchen mit Ätherdampf, Kohlensäure u. s. w. nur so viel mit Bestimmtheit ersehen, dass das bekannte Absorptionsgesetz

$$J = 100 \cdot e^{-d.x}$$

hier keine Anwendung finden kann, indem der Coëfficient x mit zunehmender Dicke d der durchstrahlten Schichte immer kleiner wird. Es ist also die Absorption selbst bei einer Wärmequelle von 100° C. eine auswählende.

Eine Besprechung der Resultate befindet sich am Schlusse dieser ganzen Abhandlung.

I.

1. Methylalkohol.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
			p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
t = x·15°	Reine trockene Luft	377	745	631	685	654	665·4	288·4		
		375	739	635	682	655	664·6	289·6	289·4	100·00
		388	751	651	697	664	678·2	290·2		
k = 1·x	CH_4O 44 Mm.	366	730	623	674	641	654·4	288·4		
		370	238	630	681	647	660·9	290·9	288·9	99·82
		370	234	624	677	645	657·3	287·3		
t = x·5°	Reine trockene Luft	221	440	368	343	384	360·6	139·6		
		220	438	368	340	380	357·8	137·8	138·7	100·00
		219	433	368	339	381	357·6	138·6		
k = 1·x	CH_4O 44 Mm.	217	431	364	338	377	355·2	138·2		
		218	433	366	338	379	356·1	138·1	137·8	99·42
		217	433	363	337	376	354·2	137·2		

2. Ameisensäure.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
			p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
t = x·x°	Reine trockene Luft	325	565	486	519	498	506·5	181·5		
		326	571	493	520	497	507·7	181·7	181·6	100·00
		324	569	489	514	496	505·7	181·7		
k = 1·x	CH_2O_2 14·5 Mm.	327	564	483	520	495	505·4	178·4		
		326	567	486	518	496	505·2	179·2	179·0	98·55
		326	565	484	520	495	505·5	179·5		

3. Chloroform.

	Name und Druck des Gases	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag (in Scalentheilen)	Mittel (in Scalentheilen)	J
$t = 8·8°$	Reine trockene Luft	320	559	476	514	489	499·2	179·2		
		322	560	479	515	492	501·2	179·2	179·3	100·00
		319	561	474	513	490	498·6	179·6		
$k = 1·8$	$CHCl_3$ 70 Mm. (?)	315	550	470	508	483	493·2	178·2		
		320	560	477	513	491	499·5	179·5	178·4	99·50
		320	561	476	511	489	497·6	177·6		

4. Kohlenoxyd.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag (in Scalentheilen)	Mittel (in Scalentheilen)	J
$t = 8·5°$	Reine Luft	354	830	706	769	737	747·5	393·5		
		370	881	734	787	751	766·0	390·0	393·9	100·00
		358	877	716	779	741	755·3	397·3		
	CO 745 Mm.	380	852	718	769	737	749·6	369·6		
		359	820	693	750	719	729·9	370·9	371·5	93·90
		368	838	701	763	732	742·0	374·0		
$k = 1·8$	Reine Luft	345	829	707	763	734	743·6	398·6		
		350	831	709	770	739	749·1	399·1	400·8	101·31
		360	850	719	794	745	764·9	404·9		
$t = 8·5°$	Reine Luft	365	860	702	772	727	745·3	380·3		
		373	855	707·5	776·5	731	749·6	376·6	377·7	100·00
		375	815	714	772·5	739	751·3	376·3		
$k = 1·8$	CO 743	382	771	701	747	725	731·7	349·7		
		370	758	687	787	713	720·3	350·3	350·9	92·90
		373	754	693	742	719	725·8	352·8		

5. Kohlensäure.

Inhalt und Druck des Gases	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
		p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
Reine trockene Luft	385	738	621	673	637	652·2	267·2		
	395	743	631	681	648	661·6	266·6	266·8	100·00
	379	721	613	662	631	643·4	264·4		
CO_2 748 Mm.	395	710	608	656	630	639·2	244·2		
	367	685	587	631	602	613·9	246·9	245·2	91·90
	390	718	614	662	634	644·5	244·5		
CO_2 8 Mm.	380	723	614	663	630	643·6	263·6		
	392	740	627	677	643	657·1	265·1	264·9	99·29
	390	740	625	676	642	655·9	265·9		
CO_2 750 Mm.	67	634	493	615	549	572·3	505·3		
	68	634	500	616	549	574·1	506·1	506·6	92·40
	65	637	494	613	555	573·5	508·5		
CO_2 340 Mm.	68	637	505	625	573	587·3	519·3		
	67	637	501	624	565	583·8	516·8	517·5	94·41
	66	639	498	624	563	582·3	516·3		
CO_2 190 M.	64	641	511	632	569	590·5	526·5		
	67	644	515	638	573	595·5	528·5	527·5	96·24
	67	647	511	636	575	594·5	527·5		
Trockene reine Luft	67	688	570	661	595	615·1	548·1		
	65	686	525	660	589	613·3	548·3	548·1	100·00
	66	676	521	655	596	614·0	548·0		

II.

1. Äthylalkohol.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag	Mittel	J
								in Scalentheilen		
$t = 8·05°$	C_2H_6O-Dampf 20 Mm.	3·0	836	593	754	675	701·3	698·3		
		7·5	845	592	761·5	674	705·0	697·5	697·8	93·50
		7·0	843	604	749	687	704·7	697·7		
	C_2H_6O 7 Mm.	7·0	848	624	783	713	733·6	726·6		
		10·0	815	631	784	709	734·6	724·6	725·8	97·25
		12·0	851	630	789	715	738·3	726·3		
$k = 2·11$	C_2H_6O 2·4 Mm.	9·0	844	640	777	739	742·0	733·0		
		7·0	850	643	794	715	743·2	736·2	734·9	98·47
		11·0	856	644	798	719	746·4	735·4		
	Trockene reine Luft	13·0	885	661	813	729	760·0	747·0		
		5·6	875	647	798	725	748·9	743·3	746·3	100.00
		14·0	381	658	813	738	762·6	748·6		
$t = 8·25°$	C_2H_6O 22 Mm.	13	979	625	787	698	730·7	717·7		
		12	874	616	780	698	725·8	713·8	716·3	93·49
		13	877	622	780	709	730·5	717·5		
$k = 2·1$	C_2H_6O 10·0 Mm.	12	883	647	802	723	750·2	738·2		
		13	885	649	805	735	756·6	743·6	742·1	96·85
		14	890	650	808	737	758·5	744·5		
	C_2H_6O 3·5 Mm.	12	885	664	820	743	768·8	754·8		
		8	872	661	803	746	760·8	752·8	753·2	98·30
		11	882	660	815	738	763·9	752·9		
	Luftleer	5	918	670	807	764	770·3	765·3		
		13	898	685	822	762	779·5	766·5	766·2	100·00
		14	902	684	817	774	780·7	766·7		

2. Essigsäure.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Aus-schlag	Mittel	J
			p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
$t = 8 \cdot 0°$	Reine Luft	370 374 380	813 813 819	686 691 695	734 738 744	692 698 699	711·9 716·7 720·4	341·9 342·2 340 4	341·5	100·00
$k = 1 \cdot 8$	$C_2H_4O_2$-Dampf 5 Mm.	380 361 366	789 767 772	671 651 656	715 690 694	678 664 669	695·5 674·7 679·7	315·5 313·7 313·2	314·1	91·98
$t = 8 \cdot 0°$	$C_2H_4O_2$-Dampf 5·1 Mm.	367 370 369	755 773 756	656 656 658	695 703 697	663 665 666	677·5 682·7 680·1	310·7 312·7 311·1	311·5	92·35
$k = 1 \cdot 8$	Reine Luft	370 383 383	804 817 818	682 691 692	727 744 745	691 698 698	707·9 719·8 720·6	337·4 336·8 337·6	337·3	100 00

Die angewandte Essigsäure war wahrscheinlich durch Alkohol und Wasser etwas verunreinigt. Es wird daher die wahre Absorption etwas kleiner sein.

3. Äther.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_2	p_4	R_1	Ausschlag in Scalatheilen	Mittel in Scalatheilen	J
$t = 7·45°$	Luftleer	434·0	1268	1061	1183	1109	1138·4	704·0		
		435·0	1270	1065	1183	1115	1141·2	706·2	704·8	100·00
		437·0	1273	1063	1185	1113	1141·2	704·2		
$k = 2·0$	$(C_2H_5)_2O$ 12·8 Mm.	437·0	1198	1022	1140	1094	1105·0	668·0		
		435·0	1200	1024	1145	1091	1406·8	671·8	669·3	94·96
		437·5	1204	1022	1144	1089	1106·3	668·3		
	$(C_2H_5)_2O$ 41·2 Mm.	433	1128	958	1066	1020	1032·7	599·7		
		435	1132	962	1077	1025	1040·5	605·5	601·7	87·37
		435	1135	952	1069	1025	1035·8	600·8		
	$(C_2H_5)_2O$ 78·6 Mm.	436	1072	919	1015	980	987·3	551·3		
		435	1075	916	1010	975	982·7	547·7	549·3	77·94
		436	1078	920	1015	972	984·8	548·8		
	$(C_2H_5)_2O$ 125·2 Mm.	436	1001	857	946	910	919·2	484·2		
		438	1007	856	958	918	927·7	489.7	488·0	69·24
		437	1009	864	955	917	927·2	490·7		
	$(C_2H_5)_2O$ 233·3 Mm.	440	915	789	884	848	856·2	416·2		
		435	911	774	866	855	847·0	412·0	412·9	58·59
		436	908	774	866	854	846·7	410·7		
$t = 7·35°$	$(C_2H_5)_2O$ 255·8 Mm.	61	595	452	522	500	503·0	442·0		
		59	595	448	518	494	498·3	439·3	439·3	54·00
		59	580	445	512	501	497·2	438·2		
	$(C_2H_5)_2O$ 68·5 Mm.	60	797	625	716	679	688·5	628·5		
		62	796	619	729	683	695·3	633·3	630·3	77·43
		64	788	630	722	684	694·0	630·0		
	$(C_2H_5)_2O$ 19·0 Mm.	56	886	700	811	765	777·5	721·5		
		60	884	701	811	763	776·7	716·7	719·3	88·32
		56	870	698	805	766	775·8	719·8		

Name und Druck des Gases	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
		p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
Luftleer	64	1048	804	927	851	881·2	817·2	814·4	100·00
	63	1013	800	921	853	878·2	815·7		
	59	1018	789	911	849	870·0	811·0		

4. Äthylen (ölbildendes Gas).

Name und Druck des Gases	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
		p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
Reine trockene Luft	212	435	363	399	376	385·3	173·3	174·6	100·00
	201	425	354	387	366	374·6	173·6		
	208	434	363	398	377	384·9	176·9		
C_2H_4 751 Mm.	179	295	256	276	267	269·5	90·5	90·3	51·74
	205	321	283	302	291	295·2	90·2		
	213	338	289	310	306	303·3	90·3		
Reine trockene Luft	213	435	363	399	379	386·6	173·6	175·4	100·45
	200	426	354	390	369	376·9	176·9		
	201	429	355	391	370	377·8	176·8		

III. Gährungsbutylalkohol.

Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte				R_1	Ausschlag	Mittel	J
		p_1	p_2	p_3	p_4		in Scalentheilen		
Reine trockene Luft	447	746	656	692	665	676·9	2299	229·3	100·00
	448	741	653	690	670	677·4	2294		
	449	741	651	691	671	677·7	2287		

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag (in Scalentheilen)	Mittel (in Scalentheilen)	J
$k = 1·8$	$C_4H_{10}O$ 3 Mm. (?)	445	701	624	656	637	644·2	1992	202·4	88·27
		454	715	632	670	651	657·1	2031		
		448	713	633	665	645	652·9	2049		

Wegen Mangel an Substanz war Reinigung durch fractionirte Destillation unmöglich.

IV. Gährungsamylalkohol.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag (in Scalentheilen)	Mittel (in Scalentheilen)	J
$t = 8·5°$	Reine trockene Luft	6	214	142	175	153	162·1	156·1	155·3	100·00
		6	208	139	173	153	160·6	154·6		
		5	206	140	171	154	160·3	155·3		
$k = 1·9$	$C_5H_{12}O$ Spannung nicht messbar	6	200	135	168	147	155·4	149·4	151·2	97·36
		6	204	140	169	149	157·4	151·4		
		2	199	138	166	147	154·9	152·9		

V. Benzol.

	Name und Druck des Dampfes	R_0	Umkehrpunkte p_1	p_2	p_3	p_4	R_1	Ausschlag (in Scalentheilen)	Mittel (in Scalentheilen)	J
$t = 8·5°$	Reine trockene Luft	445	796	690	746	714	725·8	280·8	279·6	100·00
		445	799	697	746	710	725·8	280·8		
		478	830	730	774	740	755·7	277·2		
$k = 1·8$	C_6H_6 42 Mm.	462	797	690	747	713	725·9	263·9	262·3	93·81
		440	780	670	722	687	700·8	260·8		
		458	802	691	739	707	720·1	262·1		

Schlussbemerkungen.

Bereits an verschiedenen Stellen wiesen wir darauf hin, welch grosse Bedeutung man allgemein der Untersuchung über die Absorption strahlender Wärme in Gasen und Dämpfen in Bezug auf meteorologische Fragen beilegt. Was speciell den Wasserdampf betrifft, so hat man seit der ersten Discussion dieses Gegenstandes durch Tyndall bis in die neueste Zeit sich nicht gescheut, das, was man für eine kleine Anzahl von Wellenlängen gemessen, auf andere Wellenlängen oder gar auf das ganze Spectrum zu übertragen. Man machte nämlich zwei Verallgemeinerungen, einmal in Bezug auf die Absorption der Ausstrahlung der Erde und dann in Bezug auf die Absorption der Sonnenstrahlung durch unsere Atmosphäre.

Was zunächst die Ausstrahlung der Erde betrifft, so sind hier Wellenlängen im Spiele, welche fast alle grösser sind, als die bis jetzt im Laboratorium untersuchten. Es sind also alle Schlüsse und Bemerkungen nach dieser Richtung nur unter der Annahme zulässig, dass die gefundenen Absorptionsverhältnisse auch für den benachbarten, weniger brechbaren Spectralbezirk richtig bleiben, und diese Annahme, so wahrscheinlich sie vielleicht scheint, ist noch nicht bewiesen.

Ebenso wenig zutreffend ist natürlich die Verallgemeinerung nach der anderen Seite hin, die Anwendung auf die Absorption der Sonnenstrahlung. Nur ist hier die Berechtigung insoferne eine grössere, als ein Theil der von der Sonne ausgehenden Wellenlängen zusammenfällt mit den von Tyndall untersuchten. Es muss nun natürlich zunächst jener Theil der Gesammtsonnenstrahlung gefunden werden, welcher durch kürzere Wellenlängen, als sie bei Tyndall's Wärmequelle (270°) in Anwendung kamen,[1] verursacht wird. Bei den Lücken der einschlägigen physikalischen Literatur ist natürlich nur eine sehr oberflächliche Schätzung dieses Verhältnisses möglich, die etwa in folgender Weise geschehen kann. Es beginnt nach Draper[2] das Glühen eines Körpers bei 525° C. Um das Verhältniss der Strahlung von 270° C. und 525° C. zu finden, bedienen wir uns eines

[1] A. a. O. p. 72.

[2] Phil. Mag. (4). XXX.

Gesetzes, welches Stefan[1] auf Grund aller in dieser Richtung gemachten Versuche aufgestellt hat. Es ist (die die Strahlung messende Fläche immer $= 0°$ C.) dann dieser Quotient gleich $[(273+270)^4 - 273^4] : [(273+525)^4 - 273^4]$, das heisst 1 : 4. Dadurch aber, dass der Körper von 270° auf 525° erhitzt wird, steigt zwar seine Strahlung im Verhältniss von 1 zu 4, aber die grössere Strahlung wird auch zum Theile durch Verstärkung der alten Wellenlängen bewirkt; wir haben also die Ungleichung, dass mindestens der vierte Theil der Strahlung einer schwarzen Fläche von 525° C. durch Wellenlängen bewirkt wird, die bereits bei 270° C. vorhanden waren. Nun hat Wm. W. Jacques[2] gezeigt, dass von der Temperatur einer schwachen Rothglut an bis hinauf zur höchsten Weissglut, die relative spectrale Vertheilung der Energie der Strahlung für alle Temperaturen annähernd die gleiche ist. Demnach muss also immer mindestens der vierte Theil der dunklen Strahlung durch solche Strahlen gegeben sein, wie sie Tyndall untersuchte. Nehmen wir nun nach den Versuchen von Müller[3] an, dass der dunkle Theil der Sonnenstrahlung nur zweimal so gross sei, als der lichte, so haben wir in der Gesammtsonnenstrahlung mindestens $\frac{2}{3} \times \frac{1}{4}$ der Intensität hervorgerufen durch solche Wellenlängen, welche Tyndall anwandte. (Wäre das Emissionsvermögen der Sonne nicht gleich Eins, so würde obiger Bruch nur sehr wenig zu ändern sein, wie aus der Arbeit von Jacques ersichtlich.) Unsere Ungleichung wird noch mehr vergrössert durch die unwahrscheinliche Annahme, dass eine Absorption einzig und allein nur im untersuchten Theile des Spectrums stattfinde, und dass also die gefundenen Absorptionspercente sich vertheilen auf den ganzen höheren Theil des Spectrums, ohne da eine Vergrösserung zu erfahren.

Wenn also Tyndall für irgend ein Medium bei Anwendung einer Wärmequelle von 270° C. eine Absorption von x Percent findet, so muss dieselbe

---

[1] Sitzungsberichte, LXXIX, II. Abth.

[2] Proceedings of the American Academy. New series Vol. VI. 1879.

[3] Pogg. Ann. CV.

Länge desselben Mediums von der Sonnenstrahlung mindestens $\frac{x}{6}$ Percent absorbiren.

So vorbereitet, wird die Besprechung der meteorologischen Arbeiten sehr einfach. Die genauesten Messungen rühren von Violle [1] her, welcher bekanntlich Versuche über die Intensität der Sonnenstrahlung am Gipfel des Montblanc und am Fusse desselben, am Glacier des Bossons anstellte. Er erhielt in der zwischenliegenden Luft eine Absorption von 16%. Es lässt sich hieraus leicht berechnen, welche Absorption ein Meter jener Luft, wie sie damals am Montblanc eben war, ausübte, wenn man, wie es für diese Annäherung gewiss erlaubt ist, das Absorptionsgesetz als Stützpunkt benützt.

Der Barometerstand am Gipfel war 430 Mm., am Glacier des Bosson 661 Mm.; daraus ergibt sich, dass die zwischenliegende Luftsäule, auf Atmosphärendruck gebracht, eine Länge von 2428 Meter hätte. Nach der Formel

$$A = E . e^{-d.x}$$

worin A die austretende, E die einfallende Wärme und d die Schichtendicke in Metern bedeutet, ergibt sich $x = 0 \cdot 00007$ und demgemäss für einen Meter $A = 99 \cdot 9930$, also eine Absorption von $0 \cdot 0070$%. Nun soll aber nach Tyndall eine beiläufig einen Meter lange Luftschichte $0 \cdot 086$% [2] absorbiren, dann aber müsste Violle für dieselbe Länge mindestens $0 \cdot 086 \times \frac{1}{6}$, das heisst $0 \cdot 014$% gefunden haben. Es würde also die Absorption durch Luft allein hinreichen, um die Absorption der Sonnenstrahlen in unserer Atmosphäre zu begreifen.

Geradezu unverständlich aber ist nach dem Gesagten das Resultat Tyndall's, dass Wasserdampf in ein Meter Länge 4

---

[1] Comptes rendus, 1876, I, p. 662 und 729. Die Sonnenwärme bewirkte am Montblanc per Minute und Quadratcentimeter eine Erwärmung von 2·392 Cal. oben und 2·022 Cal. unten.

[2] Diese Zahl ist gerechnet aus Table I, p. 80. Man kann da nämlich ausnahmsweise Procente angeben, weil das Ammoniak sich als gänzlich schwarz zeigte, die betreffende Zahl 1195 also die Gesammtstrahlung liefert.

bis 6% absorbire (Hoorweg findet 1·5% und Garibaldi gar 92%, letzteres allerdings bei etwas tieferer Temperatur), und noch unverständlicher wird der fortwährende Hinweis auf die Absorption der Sonnenstrahlung durch Wasserdampf, eine Thatsache, die auch Andere, z. B. Secchi [1] in hervorragender Weise vertheidigen. Allerdings wandte Tyndall Wasserdampf in viel höherer Spannung an, als er am Montblanc vorhanden war.

Nach einer von Hann [2] gegebenen Formel lässt sich das Gewicht des Wasserdampfes berechnen, der in der Schichte zwischen dem Glacier des Bossons und dem Gipfel des Montblanc vorhanden war. Die dazu nöthigen Angaben sind die Höhendifferenz $h = 3610$ Met. und die Spannung des Wasserdampfes p_0 in Mm. auf dem Glacier des Bossons, welcher nach den Mittheilungen Violle's $= 5\cdot 3$ Mm. war, sowie die Temperatur der oberen und unteren Station, t_1 und t_2, welche nach Violle's Angaben $= +1°0$ und $+9°5$ C. war.

$$Q = \frac{0\cdot 0010582}{1+\alpha\cdot\frac{t_1+t_2}{2}} p_0 . 2830 \left(1-10^{-\frac{h}{6517}}\right) = 11\cdot 3 \text{ Kgrm.}$$

Diese 11 Kgrm. vermögen eine Luftschichte von 1040 Kubikmetern zu sättigen bei einer Temperatur von 12° C., welche Temperatur etwa in Tyndall's Laboratorium geherrscht hatte. Ein Meter dieser Schichte würde nun, wenn alle nachgewiesene Absorption dem Wasserdampfe allein zuzuschreiben wäre, erst 0·017% absorbiren; diese Zahl wird mit 6 multiplicirt, um dieselbe auf die Versuche Tyndall's anwendbar zu machen, und nun sagen uns die Gleichungen

$$99\cdot 90 = 100 . e^{-1.x}$$
$$95 \quad = 100 . e^{-y.x}$$

dass, Violle's Messungen als richtig vorausgesetzt, erst bei einer Röhrenlänge y von mindestens 50 [3] Meter durch bei 12° gesättigtem Wasserdampf eine fünfpercentige Absorption der Wärmestrahlung eines auf

[1] Pogg. Ann. CXXVI.

[2] Zeitschrift der österr. Ges. für Meteor. B. IX.

[3] Aus Versehen steht in der vorläufigen Anzeige dieser Arbeit hier die Zahl 300.

270° C. erhitzten Körpers stattfinden kann, während Tyndall (auch in geringerem Grade Hoorweg) dieselbe Absorption bei 1·22 Meter Länge findet.

Nach dem Gesagten ist klar, dass einstweilen eine definitive Lösung der Frage nach dem eigentlichen Absorbens in unserer Atmosphäre noch nicht gegeben werden kann, um so mehr, da der Kohlensäuregehalt der Luft und auch all' die organischen pflanzlichen und thierischen Organismen, welche in der Atmosphäre schweben, bei Beurtheilung dieses Gegenstandes von Einfluss sein werden.

Eine abschliessende Entscheidung würde erst dann erfolgen, wenn die Absorptionen für verschiedene Theile des Spectrums bekannt wären.

Denn die Absorptionen, wie sie bis jetzt gemessen wurden, werden ja zusammengesetzt aus sehr vielen, sich möglicherweise compensirenden Theilen. Aus diesem Grunde sind die Resultate in physikalischer Hinsicht nicht anwendbar zur Erklärung irgend welcher molecularer Zustände der Körper, und wird man in Zukunft die Untersuchung über Absorptionsspectra auch einmal aufs Gebiet der Wärmestrahlung übertragen müssen.

Diese Überlegungen veranlassen uns auch, den von uns in vorliegender Arbeit constatirten Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Absorption wenig Werth beizulegen.

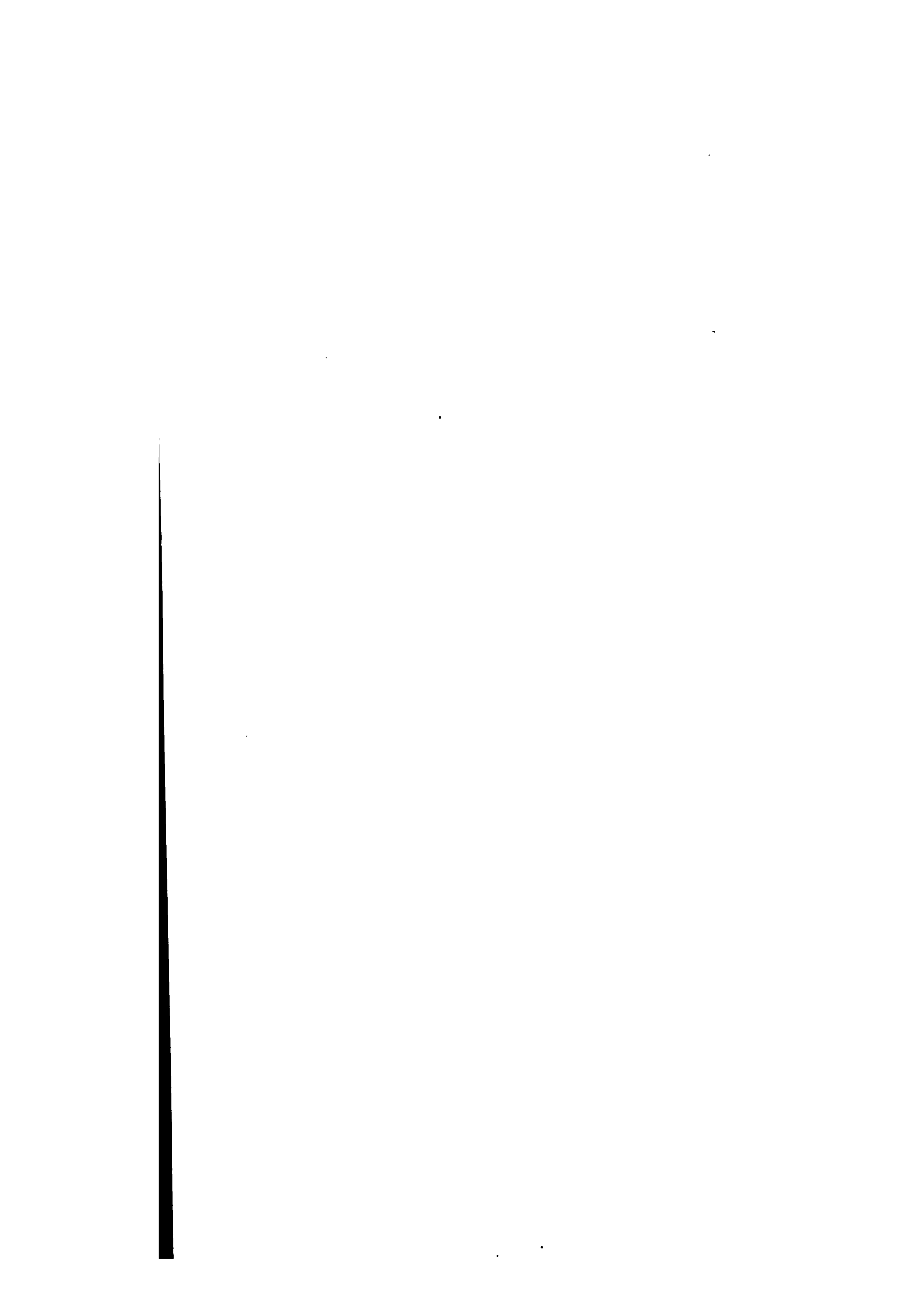
Dazu kommt, dass eine Vergleichung der Absorptionsfähigkeit der verschiedenen Stoffe nur bei gleichem Drucke möglich wäre. Wir wählten, da, wie bereits gesagt, in keinem der untersuchten Fälle sich eine regelmässige Beziehung zwischen Druck und Absorption herausstellte, ein graphisches Verfahren, indem wir den Druck als Abscisse und die Absorption als Ordinate auftrugen. Hienach würde sich das Absorptionsvermögen der untersuchten Stoffe aus der Fettreihe (annähernd gleiche Anzahl der Moleküle vorausgesetzt) für die Strahlung einer Wärmequelle von 100° C. etwa folgendermassen gestalten:

I. Methylalkohol, Ameisensäure, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Chloroform;
II. Äthylalkohol (Essigsäure), Äthyläther, Äthylen;
III. Butylalkohol;
IV. Amylalkohol.

Während bei den in einer Zeile stehenden Stoff
Absorption sich so ziemlich gleich zeigte, mit Aus
wahrscheinlich nicht ganz reinen Essigsäure, steigt di
rapid mit wachsendem Kohlenstoffgehalte; und zwar
Absorption hauptsächlich abzuhängen von der A
unmittelbar durch einfache Verkettung mit einander ve
Kohlenstoffatomen, da beispielsweise Benzol, trotz se
Kohlenstoffatome, wohl in Folge der innigeren Verbin
selben ein sehr geringes Absorptionsvermögen verräth.

Doch mögen alle diese Beziehungen nur zufällige
eine spectrale Untersuchung der Absorptionsverhältn
im Stande sein, uns wirklichen Aufschluss zu geben
Schwingungsarten der Atome. Die ganz ausserot
Schwierigkeit einer derartigen Untersuchung würde
vergolten durch Erzielung quantitativer Resultate,
das entsprechende optische Gebiet — unvergleichlich lei
stets mehr qualitativer Natur bleiben wird.

Wien. Physikalisches Institut.



XVIII. SITZUNG VOM 8. JULI 1880.

Herr Dr. Fitzinger übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz dankt für die ihm zur Durchführung seiner Arbeiten über die Bestimmung der Geschwindigkeitsvertheilung in Gasen von der Akademie gewährte Subvention.

Herr Professor Dr. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Theorie des galvanischen Elementes."

Herr Gabriel Czeczetka, Chemiker und Fabriksdirector in Wien, übersendet eine nachträgliche Notiz zu seiner in der Sitzung vom 3. Juni l. J. vorgelegten Mittheilung über ein von ihm erprobtes Ventilationssystem.

Ferner übersendet derselbe eine Mittheilung über ein von ihm in Anwendung gebrachtes Verfahren zur Bestimmung der Alkalinität in Melasse und Zuckerscheidesaft.

Der Secretär theilt mit, dass Herr Dr. C. O. Cech in St. Petersburg das in der Classensitzung vom 22. Juni 1876 zur Wahrung seiner Priorität vorgelegte versiegelte Schreiben mit Ansuchen vom 20. v. M. zurückgezogen habe.

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Hauer überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. Eugen Hussak in Graz, unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Eruptivgesteine der Umgegend von Schemnitz."

Das w. M. Herr Prof. A. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin", III. Abhandlung, von Herrn Dr. E. v. Sommaruga.

2. „Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Camphergrupppe“, von den Herren Dr. J. Kachler und Dr. F. V. Spitzer.

3. „Über die Chinasäure“, von Herrn Dr. Zd. H. Skraup.

Der Secretär überreicht eine im physikalischen Institute der Wiener Universität von Herrn Dr. J. v. Hepperger ausgeführte Untersuchung: „Über den Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes.“

Herr Prof. Dr. Ernst v. Fleischl überreicht die sechste Abhandlung seiner „Untersuchung über die Gesetze der Nervenerregung“ unter dem besonderen Titel: „Über die Wirkung linearer Stromschwankungen auf Nerven.“

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 44e année, 2e série. Tome IX. Nrs. 22, 24—26. Paris, 1880; 8⁰.

— royale de Copenhague: Oversigt over det Forhandlingar og dets Medlemmers Arbejder i Aaret 1879. Nr. 3. Kjöbenhavn, 1879; 8⁰. 1880. Nr. 1. Kjöbenhavn; 8⁰.

— — Mémoires. 5e serie. Vol. XI. Nr. 6. Kjöbenhavn, 1880; 4⁰. — Vol. XII, Nr. 5. Kjöbenhavn, 1880; 4⁰.

— — royale de Stockholm: Öfversigt af Förhandlingar. 1879. 36. Årg. Nr. 9 o. 10. Stockholm, 1880; 8⁰.

Accademia pontificia de' Nuovi Lincei: Atti. Anno XXXIII; sessione I^a^ del 21 Decembre 1879. Roma, 1880; 4⁰.

— R. de Lincei: Atti. Anno CCLXXVII. 1879—1880. Serie terza. Transunti: Fascicolo 6⁰. — Maggio 1880. Vol. IV. Roma, 1880; 4⁰.

Commission de la Carte géologique de la Belgique. Description de Gites fossilifères devoniens et d'Affleurements du terrain crétacé; par le professeur C. Malaise. Bruxelles, 1879; 4⁰. — Notice explicative servant de Complément à la Carte géologique des Environs de Lennick — s^t^ — Quentin par M. G. Velge. Bruxelles, 1880; 8⁰.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XC, Nr. 25. Paris, 1880; 4⁰.

Geological Survey of India: Records. Vol. XII. Parts 2 & 3. Calcutta, 1879; 8⁰.

Geological Survey Memoirs. Vol. XVI, Part 1. Calcutta; 8⁰. — Palaeontologia Indica. Ser. 2. Vol. I. 4. Calcutta, 1879; 4⁰. — Ser. 13. I. Calcutta, 1879; 4⁰. — Descriptions of New Indian lepidopterous Insects. Rhopalocera by William C. Hewitson, F. L. S. — Heterocera by Frederic Moore, F. Z. S. etc. Calcutta, 1879; 4⁰.

Gesellschaft, Deutsche chemische: Berichte. XIII. Jahrgang, Nr. 11. Berlin, 1880; 8⁰.

Hamburg, Stadtbibliothek: Gelegenheitsschriften pro 1878 bis 1879. 72 Stücke. 4⁰.

Institute, Peabody of the City of Baltimore: XIII[th] annual Report. June, 1. 1880; 8⁰.

Madras Cyclone of May 1877; Report by J. Eliot, Exq. M. A. Calcutta, 1879; fol.

Meteorology of India in 1877: Report. III. Year. Calcutta 1879; folio.

— Memoirs. Vol. I. Parts 3 & 4. Calcutta, 1879—80; 4⁰.

— — Report on the Administration of the Meteorological Department of the Government of India in 1877—78 & 1878 —1879. Calcutta; 4⁰.

Moniteur scientifique du D[teur] Quesneville: Journal mensuel 24[e] année. 3[e] série. Tome X. Livraison. 463[e]. Juillet 1808. Paris; 4⁰.

Museu nacional do Rio de Janeiro: Archivos. Vol. II. 1⁰—4⁰ Trimestres. 1877. Rio de Janeiro, 1877; 4⁰. Vol. III. 1⁰—2⁰ Trimestres. Rio de Janeiro, 1878; 4⁰.

Muséum d'Histoire naturelle: Nouvelles Archives. 2[e] série. Tome II. 1[er] fascicule. Paris, 1879; 4⁰.

Nature. Vol. XXII. Nr. 557. London, 1880; 4⁰.

Observatory, the: A monthly review of Astronomy. Nr. 39. 1880, July 1. London, 1880; 8⁰.

Oppolzer, Th. von: Einige Bemerkungen über die anomalen Bewegungserscheinungen einiger Kometen und über das Widerstand leistende Medium. Kiel; 4⁰.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 8—11. Wien, 1880; 8⁰.

Società adriatica di Scienze naturali in Trieste: Bollettino. Vol. V. Nr. 2. Trieste, 1880; 8°. — Estratto dal Bollettino. Vol. V. fascicolo 2, 1880. Trieste; 8°.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXVII. 1880. Comptes rendus des séances. 2. Paris; 8°. — Revue bibliographique. A. Paris, 1880; 8°.

— des Ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. 33ᵉ année, 4ᵉ série, 2ᵉ—5ᵉ cahier. Paris, 1880; 8°.

— — Séances du 5 Décembre 1879, du 9 Janvier 1880, du 20 Février, du 5 et 19 Mars, du 2 et 16 Avril, du 7 et 21 Mai, du 4 et 18 Juin 1880. Paris; 8°.

Society the Asiatic of Bengal: Proceedings. Nrs. 5—10. May—December 1879. Calcutta; 8°.

— the Linnean of New South Wales: Proceedings. Vol. IV. Part the third. Sidney, 1879; 8°.

Sveriges geologiska Undersökning. Ser. Aa. Kartblad Nr. 68, 69, 71 & 72. Ser. Ab. Kartblad Nr. 4 & 5. Ser. C. Nr. 29, 31, 32, 33, 34 & 35. — Om Faunan i Lagren med Paradoxides ölandicus af G. Linnarsson. Stockholm, 1877; 8°.

Verein für Naturkunde zu Cassel: XXVI. und XXVII. Bericht über die Vereinsjahre vom 18. April 1878 bis dahin 1880. Cassel, 1880; 8°.

Wiener medizin. Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 27. Wien, 1880; 4°.

Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin.

III. Abhandlung.

Von Dr. **Erwin v. Sommaruga.**

In zwei früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand[1] habe ich drei Derivate des Isatins beschrieben, die durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak unter starkem Drucke entstehen, und die ich bei Annahme der Formel des Isatins zu $C_{16}H_{10}N_2O_4$ als Substitutionsproducte dieses Körpers betrachtete.

Seither ist durch Shadwell und Claisen[2] eine Synthese des Isatins ausgeführt worden, die in sehr einfacher Weise die von Baeyer schon vor längerer Zeit aufgestellte Isatinformel

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \;| \qquad\quad || \; | \\ NH\;\; -CO \end{array}$$

zu bestätigen schien. Meine Voraussetzung, dass dem Isatin die doppelte Moleculargrösse zukomme, glaubte Baeyer[3] einfach mit der Bemerkung: „Die von anderer Seite für eine Verdopplung der Formel des Isatins beigebrachten Gründe kann ich nicht für stichhältig erklären", abthun zu können.

Ich halte nun diese Behandlung der Frage nach der Moleculargrösse des Isatins durch Herrn Baeyer für ungenügend und habe mir, zunächst in der Weise zu antworten vorgenommen, dass ich die Richtigkeit der Baeyer'schen Isatinformel an den von mir dargestellten Derivaten dieses Körpers prüfen wollte; erst in zweiter Linie sollten Versuche für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Formel des Isatins folgen, oder, wenn diese

---

[1] Wr. Akad. Ber. 1876, Juli-Heft und ib. 1877, Mai-Heft.

[2] Berl. Ber. 1879, 350.

[3] Ib. 1879 1310.

sich doch nicht als zutreffend erweisen sollte, Anhaltspunkte für eine modificirte Formel gewonnen werden.

Nach der von Baeyer für richtig gehaltenen Isatinformel ergeben sich für die von mir dargestellten Derivate die folgenden Constitutionsformeln.

Mein sogenanntes Isatindiamid, das nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{16}H_{10}N_2O_4} + 2NH_3 = \underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2} + 2H_2O$$

sich bilden soll, wäre dann entstanden zu denken nach

$$\underbrace{C_8H_5NO_2} + NH_3 = \underbrace{C_8H_6N_2O} + H_2O$$

und seine Constitution könnte nur sein:

$$\begin{array}{lll} C_6H_4 - C - NH & & C_6H_4 - C - O \\ | \quad\quad \| \quad\; | & \text{oder} & | \quad\quad \| \quad\; | \\ NH \; - C - O & & NH \; - C - NH \end{array}$$

und die beiden Formeln würden sich nur dadurch unterscheiden, dass das Sauerstoff-Atom der unmittelbar am Benzolkerne sitzenden CO-Gruppe oder das andere den Austausch gegen eine NH-Gruppe erfahren hätte. In beiden Fällen wäre die im Isatin nach Baeyer schon vorhandene, am Benzolkerne sitzende NH-Gruppe intact geblieben.

Der von mir mit dem etwas schwerfälligen Namen Oxydiimidodiamidoisatin belegte Körper würde ein Condensationsproduct zweier Moleküle Isatin von folgender Constitution darstellen können:

$$\underbrace{C_{16}H_{14}N_6O_3} = \begin{array}{l} C_6H_4 - C - O \; - NH \\ | \quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\; | \\ NH \; - C - NH \quad\; O \\ \quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\; | \\ NH \; - C - NH \quad\; | \\ | \quad\quad\;\; \| \quad\quad\quad\; | \\ C_6H_4 - C - O \; - NH \end{array}$$

oder es könnte auch hier der Austausch der Sauerstoff-Atome und damit die Verknüpfung der beiden Moleküle an den beiden anderen Kohlenstoff-Atomen der Seitenkette erfolgt sein.

Das sogenannte Imidoisatin wäre gleichfalls ein Condensationsproduct und erhielte die Structur

$$\underbrace{C_{16}H_{11}N_3O_2}= \begin{array}{l} C_6H_4-C\text{——}\backslash \\ \;|\qquad\;\; \| \\ NH\;\; -C-O\;\backslash \\ \qquad\qquad\quad\;\; |\quad NH \\ NH\;\; -C-O\;/ \\ \;|\qquad\;\; \| \\ C_6H_4-C\text{——}/ \end{array}$$

Auch bei diesem Körper gilt bezüglich der CO-Gruppen und ihren Veränderungen das bei den anderen beiden Körpern Gesagte.

Von diesen drei Derivaten erschien mir zur Discussion der Baeyer'schen Formel naturgemäss der einfachst constituirte am geeignetsten und über eine Anzahl in der gedachten Richtung ausgeführter Versuche soll hiemit berichtet werden.

Zuvor will ich noch auf ein Verhalten meines Diamids aufmerksam machen, das mit Baeyer's Formel schlecht in Einklang zu bringen ist.

Beim Isatin vollzieht sich nach Baeyer die Bildung der Salze durch Substitution des Wasserstoffes der NH-Gruppe durch Metalle so, wie dies bei der Harnsäuresalzen der Fall ist, und müsste demgemäss ein annähernd gleiches Verhalten auch für alle jene Isatinderivate erwartet werden, in denen diese Gruppe als solche erhalten ist. Mag nun im sogenannten Diamid die Stellung der für ein Sauerstoff-Atom eingetretenen zweiten NH-Gruppe discutirbar sein, so müsste immerhin dem neuen Körper noch ungefähr derselbe saure Charakter zukommen, wie dem Isatin selbst, und sollten daher salzartige Verbindungen durch die Vereinigung mit Basen erwartet werden. Dies ist nun nicht der Fall; im Gegentheile fällen Alkalien und Ammoniak aus Lösungen des Diamids in verdünnten Säuren die freie Verbindung, und besitzt diese entschieden die Natur einer Base. Dies spricht, wie mir scheint, wohl mehr zu Gunsten einer anderen Auffassung des Diamids, als wie sich eine solche nach Baeyer's Formel für das Isatin ergibt.

Ist mein Diamid genannter Körper kein Amid, sondern, der Formel des Isatins $C_8H_5NO_2$ entsprechend, ein Imid, so sollte es gelingen, nach irgend einer der bekannten Methoden die

eingeführte NH-Gruppe auch wieder gegen Sauerstoff auszuwechseln und wieder zum Isatin zurückgelangen. Versuche in dieser Richtung waren erfolglos.

Zunächst wurde die freie Base durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in die schon in meinen früheren Abhandlungen beschriebenen Salze verwandelt und auf diese dann die entsprechenden Säuren in höherer Temperatur einwirken gelassen. Mit concentrirter Salzsäure konnte beliebig lange gekocht werden, ohne dass die geringste Veränderung des Salzes bemerklich war; nicht einmal Lösung erfolgte. Wurde das Sulfat mit concentirter Schwefelsäure erwärmt, so löste es sich einfach auf, fiel auf Zusatz von Wasser aber wieder unverändert aus.

Ganz den gleichen Erfolg erzielte ich, als ich das Hydrochlorat mit Salzsäure im geschlossenen Rohre durch 24 Stunden auf 100° C. und das Sulfat mit Wasser durch 48 Stunden auf 125° C. erhitzte. Da bei dem zuletzt genannten Versuche die als sehr charakteristisch beschriebene Ausscheidung des Sulfates in den, Krebsaugen ähnlichen Kugeln nicht so erfolgte, wie ich es sonst zu beobachten gewohnt war, so zersetzte ich das vermeintlich veränderte Salz mit Ammoniak, sammelte den hiedurch entstehenden weissen, flockigen Niederschlag und krystallisirte ihn nach dem Trocknen aus starkem Alkohol um. Dabei wurde wieder das Zusammenbacken der Verbindung auf dem Filter zu der ebenfalls schon beschriebenen papierähnlichen Masse beobachtet. Jeden Zweifel, dass keine Veränderung mit dem Diamid vorgegangen war, beseitigte indess die Analyse.

Nach dem Trocknen bei 100° C. gaben:

0·1639 Grm. Substanz 0·0660 H_2O und 0·3948 CO_2
0·1695 „ „ 30·2 CC. N bei 21·4° C. und 740·1 Mm.

Dies entspricht

			berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_2$
C	65·69	—	65·75
H	4·47	—	4·11
N	—	19·12	19·18

Nachdem es diesen Versuchen zufolge nicht mehr wahrscheinlich erschien, dass mein Diamid ein Imid sei, suchte ich die Amidgruppen als solche zu charakterisiren.

In meiner zweiten Abhandlung über den gleichen Gegenstand[1] habe ich mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Diamid ein Körper $C_{16}H_{13}N_3O_3$ entsteht, der saure Eigenschaften besitzt, sich mit Metallen zu Salzen vereinigt. Seine Bildung habe ich ausgedrückt durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{16}H_{12}N_4O_2} + H_2O + H_2 = NH_3 + \underbrace{C_{16}H_{13}N_3O_3}$$

Bei dieser Reaction konnte es zweifelhaft sein, ob zuerst der nascirende Wasserstoff zur Wirkung kommt und nachher das aus dem Amalgam entstehende Natriumhydroxyd die Ammoniakentwicklung veranlasst, oder ob die Reihenfolge der beiden Processe die umgekehrte ist. Ein Versuch hat in entscheidendster Weise dargethan, dass die letztere Voraussetzung die richtige ist.

Übergiesst man reines Isatindiamid oder eines seiner Salze mit Wasser, fügt sodann wenig, selbst ganz verdünnter Kalilauge zu und erwärmt, so löst sich das Diamid unter lebhafter Entwicklung von Ammoniak auf. Ist diese zu Ende, so filtrirt man, wenn nöthig, und lässt erkalten. Hatte man wenig Flüssigkeit genommen, so erfolgt schon beim Auskühlen der kalischen Lösung eine theilweise Krystallisation, indess ein anderer Theil der Substanz noch gelöst bleibt. Gewöhnlich zog ich es vor, die kalische Lösung nach dem Vertreiben des Ammoniaks in schwach salzsäurehaltiges Wasser zu giessen, wodurch eine gelblichweisse Fällung entstand. Diese wurde nach dem Erkalten abfiltrirt, vom gebildeten Chlorkalium durch Waschen mit Wasser befreit, und sodann getrocknet. Die neue Substanz löst sich in starkem Alkohol leicht auf und krystallisirt aus einer derartigen Lösung, wenn auch langsam in schönen, etwas gelblich gefärbten kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 250—252° C. Sie ist in Wasser kaum löslich, verbindet sich dafür leicht mit Alkalien und Ammoniak, damit Salze gebend. Für die Analyse wurde bei 100° C. getrocknet und es ergaben:

[1] L. c.

0·2525 Grm. Substanz		0·0863 H_2O und 0·6068 CO_2.	
0·3089	„	„	0·1055 H_2O
0·3054	„	„	39·0 CC. N bei 15·0° C. und 744·2 Mm.
0·2093	„	„	27·0 CC. N bei 19·5° C. und 752·8 Mm.

Diess entspricht

C	65·54	—	—	—
H	3·80	3·79	—	—
N	—	—	14·64	14·64

und somit der Formel $C_{16}H_{11}N_3O_3$, die verlangt

C	65·52
H	3·75
N	14·33

Dieser neue Körper ist entstanden nach dem Schema

$$C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = NH_3 + C_{16}H_{11}N_3O_3$$

Wie diese Formel zeigt, unterscheidet sich derselbe von dem durch Natriumamalgam erhaltenen durch einen Mindergehalt von zwei Atomen Wasserstoff und kann derselbe im Verhältnisse eines Chinons zum entsprechenden Hydrochinon stehen. Er ist von schwach saurer Natur, wie etwa die Phenole; die mit Leichtigkeit entstehenden Metallderivate enthalten ein Atom eines einwerthigen Metalls. Löst man dieses Monamidoisatin — diesen Namen wähle ich, um die nahen Beziehungen zu dem früher dargestellten Dihydromonamidoisatin auszudrücken — in ammoniakhältigem Wasser auf und dampft sodann die Lösung auf dem Wasserbade bis zu einem recht kleinen Volumen ab, so scheiden sich beim Auskühlen der Lösung schöne, silberglänzende Schüppchen aus. Die Mutterlauge enthält nicht viel mehr von dem Salze gelöst. Nach einmaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz, bei 100° C. getrocknet, verbrannt, und es ergaben:

0·2713 Grm. Substanz		0·1147 H_2O und 0·6118 CO_2	
0·1969	„	„	30·8 CC. N bei 17·2° C. und 756·1 Mm.

Diess entspricht

C	61·52	—
H	4·68	—
N	—	18·06

indess sich für die Formel $C_{16}H_{10}(NH_4)N_3O_3$ berechnen

C	61·93
H	4·52
N	18·06

Ausser diesem Salze habe ich noch das Kaliumsalz untersucht. Dieses wurde entweder durch directe Einwirkung von Kalilauge auf Diamidoisatin und mehrmaliges Umkrystallisiren des gebildeten Rohproductes erhalten, oder besser, löst man, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Monamidoisatin in einer zur Lösung in der Wärme eben hinreichenden Menge ganz verdünnter, circa $3^0/_0$ Kalilauge auf, dampft auf dem Wasserbade etwas ein und lässt erkalten. Es scheiden sich alsdann silberglänzende Nadeln oder Blättchen aus, die abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser zur Entfernung etwa noch anhaftenden Ätzkalis gewaschen, umkrystallisirt und dann an der Luft getrocknet werden. Diese Verbindung ist nicht wasserfrei, verliert indess wenig über 100° C.; das Krystallwasser ist aber dann so hygroskopisch, dass selbst im Exsiccator über Chlorcalcium das Wasser über Nacht schon wieder aufgenommen wird. Trocknet man bei Temperaturen, die 100° C. beträchtlich übersteigen, etwa bei 135°—140° C., so wird das abgegebene Krystallwasser zwar nicht so leicht mehr aufgenommen; dafür färben sich aber die Krystallblättchen — offenbar von einer beginnenden Zersetzung herrührend — gelb, so dass ich es vorzog, die Verbrennung mit krystallwasserhältiger, bei 100° C. im Wasserbade getrockneter Substanz auszuführen. Da viel schwer verbrennliche Kohle in der Asche zurückbleibt, wurde mit Kupferoxyd gemischt verbrannt, und gaben

0·2797 Grm. Substanz 0·0960 H_2O und 0·5542 CO_2
0·3010 „ „ 0·0698 K_2SO_4

Diess entspricht

			für $C_{16}H_{10}KN_3O_3$, $1^1/_2H_2O$ berechnet
C	54.04	—	53·61
H	3·81	—	3·63
K	—	10·41	10·92

Nachdem somit constatirt war, dass die Einwirkung des Natriumamalgams auf Diamidoisatin in zwei Processe zerlegbar ist, deren einer zur Darstellung des eben beschriebenen Monamidoisatins führt, erübrigte noch, diesen Körper selbst zu reduciren. Diess geht nun mit Natriumamalgam in der That sehr leicht. Monamidoisatin wird zu diesem Zwecke in Wasser suspendirt und unter Erwärmen $3^0/_0$ Amalgam eingetragen. Nach kurzer Dauer der Einwirkung ist die Reduction vollendet, indem dabei das schon früher einmal beschriebene Natriumsalz des Dihydromonamidoisatins in Lösung geht. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten grosse, lange, farblose Nadeln ab, die, mit dem früher aus Isatin direct erhaltenen Präparate verglichen, die völlige Identität beider Körper sofort erkennen liess. Um jeden möglichen Zweifel auszuschliessen, wurde eine Analyse des bei 100° C. getrockneten Präparates gemacht, und ergaben:

0·3113 Grm. Substanz 0·0538 Na_2CO_3, 0·1070 H_2O und 0·6692 CO_2

Diess entspricht

		für $C_{16}H_{12}NaN_3O_3$ berechnet
C	60·58	60·56
H	3·81	3·78
Na	7·49	7·25

Nachdem die Fähigkeit des Monamidoisatins, Wasserstoff so leicht aufzunehmen, erwiesen war, lag es nahe, zu versuchen, ob ebenso leicht die Beseitigung dieser zwei Wasserstoff-Atome durch Oxydation gelingt. Auch diese Voraussetzung bestätigte sich.

Wird Dihydromonamidoisatin mit verdünnter Eisenchloridlösung schwach gekocht, so erfolgt eine partielle Reduction des Eisensalzes und aus der nach dem Kochen noch lichtgelb gefärbten Flüssigkeit fällt Ammoniak schwarzes Eisenhydroxyduloxyd. Auch mit alkalifreiem, amorphem Quecksilberoxyd gelingt es, die beiden Wasserstoffe abzuspalten, indem sich dabei fein vertheiltes, metallisches Quecksilber ausscheidet. In beiden Fällen wurde ein Körper erhalten, der in seinen Eigenschaften völlig mit dem Monamidoisatin übereinstimmte.

Hienach halte ich es für so gut wie bewiesen, dass das Monamidoisatin zwei zur Chinongruppe $\overset{||}{O_2}$ verbundene Sauerstoff-Atome, das Dihydromonamidoisatin an denselben Plätzen zwei Hydroxylgruppen enthält.

Als eine nahe liegende Consequenz dieser Thatsachen liess sich erwarten, dass das Diamid für sich in geeigneter Weise reducirt, auch ein Dihydroproduct liefern sollte. Aus Natriumamalgam entwickelter Wasserstoff durfte von vornherein nicht verwendet werden, da selbst sehr verdünnte Alkalien schon Ammoniak entwickeln. Ich versuchte desshalb die Reduction mit Zink und Schwefelsäure.

Wird Diamidsulfat in heissem, Schwefelsäure enthaltendem Wasser gelöst, granulirtes Zink hinzugefügt und längere Zeit, mehrere Stunden, damit gekocht, so scheiden sich aus dem heissen Filtrate beim Abkühlen die charakteristischen Kugeln des Sulfates wieder aus. Aus diesem wurde die freie Base dargestellt und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei 100° C. getrocknet, analysirt. Es ergaben:

0·2613 Grm. Substanz 0·1010 H_2O und 0·6331 CO_2

Diess entspricht

		berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_2$
C	66·07	65·75
H	4·29	4·11

Der aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff hat somit nicht eingewirkt. Da mein Vorrath an Diamid zum grössten Theil wieder durch die bisher beschriebenen Versuche aufgebraucht war, und andere Versuche mir vor Allem dringender erschienen, unterliess ich es für jetzt, weitere Reductionsversuche anzustellen. Nach Beschaffung neuen Materials will ich jedenfalls noch die Reduction mit Jodwasserstoff versuchen.

Die Einwirkung von Ätzkali, wie von Natriumamalgam, hatten beide dahin geführt, dass eine NH_2-Gruppe gegen eine Hydroxylgruppe ausgetauscht wurde; bezüglich des zweiten, in das Isatin durch die Einwirkung von Ammoniak eingeführten Stickstoff-Atomes aber hatten beide Reactionen nur ein negatives

Resultat geliefert. Aus dem Natriumsalze des Dihydromonamidoisatins hatte ich, wie ebenfalls schon früher mitgetheilt, mit Ätzkali selbst unter Anwendung von Druck nur das Natrium verdrängen, nicht aber eine zweite Amidgruppe eliminiren können. Es ist, kurz gesagt, bisher nicht gelungen, vom Diamid zum Isatin zurückzugelangen. Ich hatte schon früher dieses Ziel durch Anwendung von salpetriger Säure zu erreichen gehofft, — doch ohne Erfolg. Für die Discussion der Baeyer'schen Isatinformel schien mir das Verhalten des Diamids gegen salpetrige Säure insbesondere wichtig, da ich nach Halbirung meiner bisherigen Formel des Diamids, somit bei Zugrundelegung der Formel

$$\begin{array}{lcl} C_6H_4 - & C & - NH \\ \mid & \| & \;\;\mid \\ NH \;\; - & C & - O \end{array}$$

die Entstehung eines Nitrosoproductes erwarten durfte.

Ich habe diesen Versuch in zweifacher Weise angestellt; einmal indem ich Diamidsulfat in heissem, schwefelsäurehältigem Wasser löste, und bei gleichzeitiger Rückflusskühlung durch einen auf den Kolben aufgepassten Tropftrichter eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kalium langsam einfliessen liess, das andere Mal, indem ich freies Diamid in Wasser suspendirte und unter Erwärmen einen raschen Strom von Salpetrigsäure Anhydrid, das aus Salpetersäure und Arsentrioxyd entwickelt wurde, einleitete.

Im ersteren Falle bildeten sich beim Einfliessen der Lösung des Kaliumnitrites in die freie Schwefelsäure enthaltende Lösung reichlich rothe Dämpfe und wurde mit dem Zusatz des Nitrites so lange fortgefahren, bis der Rechnung gegenüber ein bedeutender Überschuss zugefügt war. Es wurde nun siedend heiss filtrirt und beim Erkalten schieden sich kugelförmig gruppirte Nadeln ab. Diese wurden gesammelt, mit Ammoniak zerlegt, und die so gewonnene Base nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Das Verhalten gegen Alkohol liess es schon unzweifelhaft erkennen, dass nur unverändertes Diamid vorlag. Eine Analyse ergab, dass dasselbe nicht ganz rein war; doch wurde der Stickstoffgehalt, der im Falle, als sich ein Nitrosoproduct gebildet hätte, grösser als im Diamid sein sollte, im Gegentheil gerade

niedriger gefunden, so dass ich annehmen muss, es sei dem Diamid irgend eine stickstoffärmere — wahrscheinlich von einer tiefer gehenden Zersetzung herrührende Verbindung beigemengt gewesen.

Bei 100° C. getrocknet ergaben:

0·2952 Grm. Substanz 0·1125 H_2O und 0·5892 CO_2
0·2730 „ „ 46·5 CC. N bei 21·0° C. und 746·1 Mm.

Diess entspricht

			berechnet für $C_{16}H_{12}N_4O_2$
C	54·43	—	54·08
H	4·23	—	3·66
N	—	19·05	19·71

Bei dem zweiten Versuche, der, wie oben bereits erwähnt, mit Salpetrigsäure - Anhydrid und freiem Diamid angestellt wurde, gelang die Elimination nur der einen, schon durch die Wirkung des Ätzkalis nachgewiesenen Amidgruppe, es wurde einfach Monamidoisatin erhalten, das durch seine Eigenschaften identificirt werden konnte. Die Menge des so gewonnenen Körpers war zu einer Analyse nicht ganz ausreichend, und offenbar war die schlechte Ausbeute dem Umstande beizumessen, dass durch die energische Behandlung mit Salpetrigsäure - Anhydrid ein guter Theil des Diamids total zerstört worden war.

Besonders zu betonen ist, dass selbst unter diesen Umständen nur das eine in das Isatinmolekül eingefügte Stickstoff-Atom entfernt werden konnte.

Die durch die vorstehend mitgetheilten Versuche gewonnenen Resultate will ich in Kürze dahin zusammenfassen, dass es mir nunmehr ausser jedem Zweifel zu stehen scheint, dass im Isatin mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten ist, die durch die Wirkung des Ammoniaks gegen eine Amidgruppe ausgetauscht wird. Denn nur unter dieser Voraussetzung ist die Bildung des Körpers $C_{16}H_{11}N_3O_3$ aus $C_{16}H_{12}N_4O_2$ durch ganz schwache Kalilauge erklärlich. Ist aber die Existenz einer Hydroxylgruppe im Isatin erwiesen, dann kann die Baeyer'sche Formel nicht mehr

den richtigen Ausdruck für die Constitution des Isantins bilde und muss aufgegeben werden. Da eine Rückkehr von meinem Diamid zum Isatin experimentell noch nicht geglückt ist, so halte ich eine Formulirung, respective eine eventuelle Abänderung der bisher von mir gebrauchten Isatinformel für nicht am Platze. Es scheint mir indess der Synthese des Isatins aus Orthonitrobenzoesäure am meisten zu entsprechen, dass man der Symmetrie halber auch das Vorhandensein einer zweiten Hydroxylgruppe ein Isatin annimmt, wenn mir auch der Grund des verschiedenen Verhaltens dieser beiden Gruppen trotz aller Bemühungen bisher unerfindlich geblieben ist. Wenn diese Voraussetzung eine irrige ist, so ergibt sich für das Isatin nothwendigerweise eine asymmetrische Structur.

An der Verdopplung der Isatinformel zu $C_{16}H_{10}N_2O_4$, in der ich die beiden nicht in der Hydroxylform vorhandenen Sauerstoff-Atome in der Chinonbildung vermuthe, halte ich jetzt mit mehr Berechtigung wie zuvor fest.

Über einen neuen Kohlenwasserstoff der Camphergruppe.

Von J. Kachler und F. V. Spitzer.

(Aus dem Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

Die Reactionen, welche bis nun mit den Körpern der Camphergruppe ausgeführt wurden, geben uns nur wenig Aufschluss über die Constitution des eigentlichen Kernes, welcher diesen Verbindungen zu Grunde liegt. Um neue Anhaltspunkte zu gewinnen, schien es wichtig, die einfachsten Verbindungen, die Kohlenwasserstoffe der Camphergruppe kennen zu lernen.

In einer früheren Abhandlung [1] haben wir den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, das Camphen beschrieben, welches wir aus Campherdichlorid $C_{10}H_{16}Cl_2$, sowie aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ erhalten haben. Dasselbe erwies sich als eine zweiwerthige, ungesättigte Verbindung, die mit Leichtigkeit durch Addition von Sauerstoff, Wasser, Chlor oder Salzsäure die entsprechenden Campherderivate liefert. In Folge dessen haben wir geschlossen, dass der Sauerstoff im Campher mit seinen beiden Valenzen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist. Durch geeignete Reactionen sollte die Constitution des Camphens aufgeklärt werden; dasselbe erwies sich hiezu jedoch wenig geeignet, da wegen der leichten Rückbildung der Champherderivate, die diesen entsprechenden Reactionen erhalten wurden. Wir werden über diese Versuche seinerzeit berichten. Bei diesem Umstande haben wir daher getrachtet, den dem Camphen entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ zu gewinnen, da bei diesem andere Resultate erwartet werden konnten.

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Ak. d. Wiss. II. Abth. Juli-Heft. 1879; Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 200. 340.

Als Ausgangspunkt dienten die Verbindungen $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$, in welchen das Chlor durch Wasserstoff substituirt werden sollte.

Borneolchlorid wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit dreiprocentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa vier Stunden hatte sich eine grössere Menge Salzmasse ausgeschieden; davon wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade abdestillirt. Der dabei übergehende Alkohol lieferte beim Verdünnen mit Wasser ein bald erstarrendes Öl. Die Substanz wurde gepresst und nach dem Trocknen für sich destillirt; dieselbe ging bei 159·5° C. über, erstarrte sofort im Kühlrohr und zeigte den Schmelzpunkt von 49·5° C.; war chlorfrei und demnach Camphen. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbliebene wässerige Rückstand, schied beim Erkalten eine geringe Menge camphenartiger Substanz ab, welche jedoch einen starken Borneolgeruch besass und bei 77° C. schmolz. Das Natriumamalgam bewirkte demnach bei dem Borneolchlorid nur eine Abspaltung von Salzsäure, welche möglicherweise auch schon durch den verdünnten Alkohol verursacht wurde. Um dieses zu vermeiden, wurde Borneolchlorid in absolutem Äther gelöst, Natriumamalgam zugefügt und unter Eiskühlung aus einem Kugeltrichter absoluter Äther, welcher mit trockenem Salzsäuregas gesättigt war, tropfenweise zufliessen lassen. Das Natriumamalgam wurde rasch zersetzt und nachdem die berechnete Menge desselben verbraucht und in der Lösung etwas freie Salzsäure vorhanden war, wurde vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat neuerdings in gleicher Weise mit derselben Menge Amalgam behandelt. Die abfiltrirte Lösung wurde zur Trockene gebracht und lieferte eine weisse Krystallmasse, die bei 142 — 145° C. schmolz und folgenden Chlorgehalt zeigte:

I. 0·248 Grm. ergaben 0·2226 Grm. Ag Cl = 22·2% Cl
II. 0·192 „ „ 0·1742 „ „ „ = 22·45% Cl.

Das angewandte Borneolchlorid enthielt 21·65% Cl, während der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ 20·58% Cl entsprechen.

Aus diesem Resultate geht hervor, dass das Borneolchlorid bei dieser Reaction nicht verändert wird.

Weitere Versuche zeigten, dass auch das Campherdichlorid unter den angegebenen Umständen nicht im erwünschten Sinne umgewandelt wird. Dasselbe mit der berechneten Menge Natriumamalgam und mit Salzsäure gesättigtem Äther wie früher zweimal behandelt, lieferte nach dem Abdunsten des Lösungsmittels eine weisse krystallinische Masse, welche sich am Lichte nach einiger Zeit etwas dunkel zu färben begann. Dieselbe wurde aus Ätheralkohol umkrystallisirt.

0·274 Grm. der ersten, bei 125—126° C. schmelzenden Fraction lieferten 0·280 Grm. AgCl = 33·39% Cl; während dem Campherdichlorid 34·29% Cl entsprechen.

0·195 Grm. der zweiten Fraction ergaben 0·2071 Grm. AgCl = 26·25% Cl.

Demnach wurde bei dieser Reaction aus Campherdichlorid nur etwas Salzsäure abgespalten.

Diese Versuche zeigen, dass unter diesen Verhältnissen entwickelter nascirender Wasserstoff auf die Chloride ohne besondere Wirkung ist.

Dieses Ergebniss erinnert daran, dass nascirender Wasserstoff auch auf den Campher nicht einwirkt und Borneol nur dann gebildet wird, wenn der Wasserstoff aus dem Molekül des Camphers selbst, durch Einwirkung von Natrium abgespalten wird.

Wir haben desshalb versucht, die Chloride ähnlichen Bedingungen zu unterwerfen. In unserer bereits citirten Abhandlung wurde gezeigt, dass Camphen, aus Campherdichlorid mittelst Natrium dargestellt, stets einen höher schmelzenden Kohlenwasserstoff enthält und zugleich die Ansicht ausgesprochen, dass derselbe wahrscheinlich der Körper $C_{10}H_{18}$ sein dürfte.

Wenn auf Borneolchlorid Natrium einwirkt, so sollte der Process nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_{10}H_{17}Cl + 2\,Na = 2\,NaCl + C_{10}H_{18} + C_{10}H_{16}.$$

Ein derartiges Product konnte im günstigsten Falle nur zur Hälfte aus $C_{10}H_{18}$, zur anderen Hälfte aus Camphen $C_{10}H_{16}$ bestehen. Der Versuch zeigte, dass wirklich ein chlorfreier Kohlenwasserstoff von einem höheren Schmelzpunkte erhalten wurde, welcher mit Salzsäure behandelt, ein Additionsproduct

lieferte, dessen Chlorgehalt bedeutend geringer, als der Formel $C_{10}H_{17}Cl$ entsprechen, gefunden wurde. Da eine Trennung dieser Kohlenwasserstoffe von vorneherein wenig Aussicht auf Erfolg hatte, so musste getrachtet werden, das beigemengte Camphen ebenfalls in Hydrocamphen zu verwandeln; es gelang dies durch abwechselnde Einwirkung von Salzsäure und Natrium.

Das Verfahren war dabei folgendes: Borneolchlorid wurde in hochsiedendem Benzol gelöst und im Ölbade am Rückflusskühler mit der berechneten Menge Natrium durch längere Zeit gekocht. Das dabei zum Schmelzen kommende Metall verwandelte sich ziemlich rasch und ohne dass eine merkliche Gasentwicklung stattfand, in eine weisse Salzmasse, die abfiltrirt und mit etwas absolutem Äther nachgewaschen wurde. Das Filtrat wird nun mit absolutem Äther, welcher mit trockenen Salzsäuregas gesättigt ist, in solcher Menge vermischt, dass nach einiger Zeit noch etwas überschüssige Salzsäure vorhanden ist. Durch Destillation auf dem Wasserbade wird der Äther entfernt und der Rückstand neuerdings mit etwa der Hälfte der zuerst angewandten Menge Natrium behandelt. Hiedurch sollte von dem beigemengten Camphen abermals die Hälfte in $C_{10}H_{18}$ umgewandelt werden, so dass nur noch der vierte Theil des dem angewandten Borneolchloride entsprechenden Camphens zurückbleiben sollte. Durch fortgesetzte abwechselnde Behandlung mit Salzsäure und Natrium kann man theoretisch allerdings keine vollkommene Umwandlung des Borneolchlorids in $C_{10}H_{18}$ erzielen, allein man ist im Stande, den schliesslich zurückbleibenden Rest von Camphen so gering als möglich zu machen. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operationen wurde das Lösungsmittel abdestillirt; nach dem Erkalten erstarrte der Rückstand zu einer krystallinischen mit einem Syrup durchtränkten Masse. Es wurde beobachtet, dass aus diesem Producte schon bei gewöhnlicher Temperatur schöne, farblose Krystallaggregate sublimirten, welche sich als der gesuchte Kohlenwasserstoff erwiesen. Die auffallend leichte Sublimationsfähigkeit bot das geeignete Mittel, diesen Kohlenwasserstoff von den verhältnissmässig geringen Mengen der beigemengten klebrigen Substanz zu befreien. Um bei der Sublimation möglichst wenig zu verlieren, wurde dieselbe zwischen grossen, gut aufeinandergeschliffenen Uhrgläsern vorgenommen, welche mittelst

einer Spange zusammengehalten waren. Es ist dabei nothwendig, die Temperatur möglichst niedrig zu halten und das obere Uhrglas durch Auflegen von nassem Papier zu kühlen. Der hiebei zurückbleibende geringe Rückstand bildete einen bräunlichen Syrup, welcher nicht weiter berücksichtigt wurde. Das Sublimat war eine farblose, durchscheinende Substanz, die zwischen Leinwand und Papier gepresst, nochmals sublimirt, zwischen 136 und 140° schmolz. Die Ausbeute betrug nur 60% der berechneten Menge.

Die damit vorgenommene Analyse, ergab folgende Zahlen:

0·1631 Grm. Substanz lieferten 0·5234 Grm. CO_2 und 0·1874 Grm. H_2O.

	Ber. f. $C_{10}H_{18}$	Gefunden	$C_{10}H_{16}$
C.....	86·95%	87·52%	88·23%
H.....	13·05 „	12·76 „	11·77 „

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass das gewonnene Product noch eine gewisse Menge Camphen enthält, und zwar mehr, als nach der Anzahl der Operationen dem theoretischen Verlaufe entsprechen würde. Es scheint nämlich, dass die Umwandlung des Camphens um so unvollständiger vor sich geht, in je geringerer Menge es in dem bereits gebildeten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ enthalten ist.

In ganz gleicher Weise wurde dieser Körper auch aus dem Campherdichlorid gewonnen. In erster Linie entstand durch die Einwirkung von Natrium Camphen, welches mit Salzsäure behandelt sich weiterhin wie Borneolchlorid verhielt. Die früher beschriebenen Operationen wurden zehnmal wiederholt und der Kohlenwasserstoff in gleicher Weise isolirt und gereinigt. Derselbe zeigte den Schmelzpunkt von 139·5—140·5° C. und wurde nach achtzehnstündigem Stehen über Schwefelsäure analysirt.

0·1525 Grm. ergaben 0·4838 Grm. CO_2 und 0·1803 Grm. H_2O.

	$C_{10}H_{18}$	Gefunden
C.....	86·95%	86·52%
H.....	13·05 „	13·13 „

Durch diese Resultate und seinem Ursprunge nach, ist für diesen Körper die Formel $C_{10}H_{18}$ festgestellt und wir bezeichnen

denselben als Hydrocamphen.[1] Das Hydrocamphen unterscheidet sich vom Camphen durch seinen hohen Schmelzpunkt und durch seine Consistenz; es ist härter und spröde, dem Stearin vergleichbar, während das Camphen eher wachsartig ist. Es zeichnet sich durch seine auffallende Flüchtigkeit aus, denn bereits bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt es in geschlossenen Gefässen in Form von sternförmig gruppirten, farrenkraut ähnlichen Krystallaggregaten, die in grösserer Menge eine farblose, durchscheinende compacte Masse bilden. Der Geruch ist schwächer, mehr aromatisch, als der des terpentinartig riechenden Camphens. Die genaue Bestimmung des Siedepunktes ist bei diesem so leicht sublimirenden Körper mit Schwierigkeiten verbunden; wir haben denselben bei 157—158° C. beobachtet.

Wie bereits erwähnt, fanden wir den Schmelzpunkt des Hydrocamphens ungefähr bei 140° C.; derselbe dürfte jedoch höher liegen, da die Substanz offenbar, wenn auch geringe Mengen Camphen enthält, welche den Schmelzpunkt drücken. Wir haben versucht, diese letzten Reste zu entfernen und zu diesem Zwecke das Hydrocamphen mit etwas Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. erhitzt. Der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes blieb dabei unangegriffen und wurde durch wiederholtes Pressen und Sublimiren gereinigt. Nach dieser Operation wurde der Schmelzpunkt des Hydrocamphens bei 152° C. gefunden. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der eigenliche Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffes, ebenso wie derjenige der Verbindungen $C_{10}H_{17}Cl$ und $C_{10}H_{16}Cl_2$ bei 155 bis 156° C. liegt. Die Substanz ist in Äther und Essigäther leicht, etwas weniger in Alkohol löslich und krystallisirt daraus in schneeartigen Massen. Eine Lösung in Essigäther erwies sich gegen polarisirtes Licht als inactiv.

Das chemische Verhalten des Hydrocamphens ist vollständig verschieden von dem des Camphens. Da es keine Additionsproducte liefert, so ist es als der dem Campher und seinen Derivaten zu Grunde liegende gesättigte Kohlenwasserstoff zu betrachten.

---

[1] Wir haben bereits in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. d. d. chem. Ges. 1880. 615) die Existenz dieser Verbindung angezeigt.

Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Chromsäuremischung, concentrirte Chromsäurelösung, Chromsäure in Eisessig gelöst, ferner Salpetersäure von verschiedener Concentration blieb es unverändert. Auch von rauchender Schwefelsäure bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid, selbst beim Erwärmen auf 180° C. im zugeschmolzenen Rohr, wurde das Hydrocamphen nicht angegriffen.

Wenn nicht etwa bei diesen Versuchen die bereits oft erwähnte bedeutende Sublimationsfähigkeit ein mechanisches Hinderniss ist, indem es sich dadurch der Einwirkung der angewandten Agentien entzieht, so wäre dieses Verhalten ein wichtiger Anhaltspunkt für die Constitution der Campherverbindungen, denn es müsste dann angenommen werden, dass der Kern derselben keine Seitenketten enthält.

Die Entscheidung dieser Frage ist von grosser Wichtigkeit und wir werden daher die angedeuteten Versuche noch weiterhin verfolgen.

Über den Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes.

Von Dr. **J. v. Hepperger.**

Das Daniell'sche Element, womit ich experimentirte, bestand aus zwei Bechergläsern, das eine enthielt eine Zinkplatte und eine titrirte Zinkvitriollösung, das andere eine Kupferplatte und eine Kupfervitriollösung von dem bei allen Versuchen gleichen specifischen Gewichte 1·173. Die leitende Verbindung der Flüssigkeiten in beiden Bechern wurde durch eine etwa vier Decimeter lange, an ihren Enden mit Thondiaphragmen verschlossene, Ո-förmig gebogene Glasröhre vermittelt, die durch eine an der Wölbung der Röhre angebrachte Öffnung mit einer Zinkvitriollösung gefüllt wurde, welche dieselbe Concentration hatte wie die gerade im Becher befindliche. In den Stromkreis der Kette wurde ein Siemens'scher Widerstandskasten und eine Edelmann'sche Spiegelbussole eingeschaltet, deren Ablesung mittelst eines mit Scala versehenen Fernrohres geschah, welches sich ihr gegenüber in einer Entfernung von zwei Metern aufgestellt befand, so dass die Stromstärken hiebei ohne merklichen Fehler direct der Anzahl der abgelesenen Scalentheile proportional gesetzt werden durften. Ich lasse nun fünf Versuchsreihen folgen, bei welchen die Concentration der Zinkvitriollösung zwischen fünfzig und zehn Gewichtspercenten reinen Salzes variirte.

Bedeutet r die eingeschalteten Widerstände des Widerstandskastens, w den Widerstand des ganzen übrigen Stromkreises, α die beobachteten Ausschläge der Bussole in Decimaltheilen eines Millimeters der Scala, und e die elektromotorische Kraft, welche sich dem Ohm'schen Gesetze gemäss ergibt, wenn für die Strom-

intensitäten die mit α benannten Werthe angenommen werden; so lassen sich die Versuche, welche ich mit einer $50^0/_0$igen Zinkvitriollösung angestellt habe, in folgender Tabelle übersichtlich zusammenstellen:

Versuche mit einer $50^0/_0$igen Zinkvitriollösung.

r	α	w	$\log e$
0	3235		
800	1658	838·4	6·43400
0	3245		
1000	1478	838·0	6·43402
1500	1161		6·43330
0	3248		
800	1660	836·3	6·43400
850	1613	838·5	6·43459
0	3248		
1000	1480	835·8	6·43409
1500	1163		6·43402
0	3251		
800	1661	835·2	6·43397
850	1613	835·5	6·43430
0	3255		
1000	1482	833·6	6·43415
1500	1165		6·43433

$$\log E_{50} = \log \frac{\Sigma e}{11} = 6\cdot4341.$$

Der Widerstand w der Kette sammt Bussole und Leitungsdraht wurde nach der Ohm'schen Methode bestimmt, aber nur aus jenen Versuchen abgeleitet, bei denen die Widerstände (r) 0, 800, 850 eingeschaltet waren. Aus diesen so berechneten Widerständen wurden für jene, welche den eingeschalteten Widerständen 1000, 1500 zukommen, die nach Maassgabe der verflossenen Zwischenzeiten wahrscheinlichsten Werthe angesetzt. Das continuirliche Wachsen der Intensitäten im Verlaufe des

ganzen Versuchs, der etwas mehr als eine halbe Stunde in Anspruch nahm, war eine Folge der durch das Steigen der Temperatur im Beobachtungszimmer bedingten Zunahme der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten.

Nach Beendigung obiger Versuchsreihe ersetzte ich die 50%ige Zinkvitriollösung im Becher und Verbindungsrohre durch eine 40%ige, und erhielt folgende Resultate:

Versuche mit einer 40%igen Zinkvitriollösung.

r	α	r	α	r	α
0	3310	0	3310	0	3312
800	1681	800	1684	800	1682
850	1630	850	1631	850	1630
0	3311	0	3313	0	3314
1000	1500	1000	1497	1000	1500
1500	1175	1500	1177	1500	1175

Nachdem sich innerhalb dieser Versuchsreihe die Stromintensität nicht merklich geändert hatte, bestimmte ich die Widerstände und elektromotorischen Kräfte aus dem arithmetischen Mittel entsprechender Versuchszahlen und erhielt:

r	$\frac{\Sigma\alpha}{3}$	w	$\log e$
0	3312		
800	1682	825·5	6·43671
850	1631	824·7	6·43649
1000	1498		6·43680
1500	1176		6·43685

$$\log E_{40} = \log \frac{\Sigma e}{4} = 6\cdot4367.$$

Zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte e wurde der mittlere Widerstand 825·1 benützt.

Auf dieselbe Weise ergaben

Versuche mit einer 30⁰/₀igen Zinkvitriollösung.

r	$\frac{\Sigma\alpha}{3}$	m	$\log e$
0	3327		
800	1689	824·9	6·43851
850	1639	825·3	6·43862
1000	1503		6·43825
1500	1180		6·43832

$$\log E_{30} = \log \frac{\Sigma e}{4} = 6\cdot4384.$$

Veruche mit einer 20⁰/₀igen Zinkvitriollösung.

r	$\frac{\Sigma\alpha}{3}$	w	$\log e$
0	3342		
800	1696	824·3	6·44407
850	1645	824·0	6·43998
1000	1510		6·44005
1500	1185		6·43999

$$\log E_{20} = \log \frac{\Sigma e}{4} = 6\cdot4400.$$

Versuche mit einer 10⁰/₀igen Zinkvitriollösung.

r	$\frac{\Sigma\alpha}{3}$	w	$\log e$
0	3290		
800	1688	843·0	6·44298
850	1638	842·8	6·44294
1000	1504		6·44275
1500	1183		6·44273

$$\log E_{10} = \log \frac{\Sigma e}{4} = 6\cdot4429.$$

Nimmt man nun die elektromotorische Kraft jener Kette, bei welcher die Zinkelektrode in eine Mischung aus gleichen

Gewichtstheilen von Wasser und Zinkvitriol taucht, gleich der Einheit, so ergibt sich aus obigen Werthen:

$$E_{50} = 1\cdot000 \quad E_{40} = 1\cdot006 \quad E_{30} = 1\cdot010$$
$$E_{20} = 1\cdot014 \quad E_{10} = 1.020.$$

Zur Zeit, als meine Untersuchungen über diesen Gegenstand so weit gediehen waren, erregte eine Abhandlung von Herrn J. Moser[1] meine Aufmerksamkeit.

Herr J. Moser gab hierin einige Resultate seiner Untersuchungen bekannt, welche auf die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte gerichtet waren, die zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes auftreten. Vornehmlich war es das diesbezügliche Verhalten der Zinkvitriollösungen, welches mich mit Bezug auf meine eigene Arbeit interessirte. Sein Verfahren war folgendes: Zwei Gläser wurden mit verschieden concentrirten Zinkvitriollösungen gefüllt, welche mit einander durch einen mit der leichteren Lösung erfüllten Heber communicirten, in jedes der beiden Gläser eine amalgamirte Zinkelektrode gegeben, und die elektromotorische Kraft dieser Kette nach der Du Bois-Reymond'schen Compensations-Methode bestimmt, woraus sich ergab:

Anode	Kathode		
	30%	45%	60%
15%	5	13	21
30%		7	17
45%			9

Die Concentration der Flüssigkeiten ist in Gewichtspercenten reinen Salzes ausgedrückt, die elektromotorischen Kräfte sind in Tausendtheilen derjenigen eines Daniell'schen Elements gegeben.

Dieselben Resultate folgen auch aus meinen Versuchen, und zwar in nachstehender Weise: Die elektromotorische Gesammt-

[1] Wiedemann's Annalen, III, 216.

kraft eines Daniell'schen Elements setzt sich aus folgenden Einzelkräften zusammen:

$$\overset{\rightarrow}{E = Cu \,.\, HgZn + HgZn \mid ZnSO_4 + ZnSO_4 \mid CuSO_4 + CuSO_4 \mid Cu}$$

wobei der galvanische Strom in der Richtung obigen Pfeils durch das Element fliesst. Also z. B.

$$\overset{\rightarrow}{E_{50} = Cu \quad HgZn + HgZn \mid (ZnSO_4)50\%} \\ + (ZnSO_4)50\% \mid CuSO_4 + CuSO_4 \quad Cu$$

$$\overset{\rightarrow}{E_{10} = Cu \quad HgZn + HgZn \quad (ZnSO_4)10\%} \\ + (ZnSO_4)10\% \quad CuSO_4 + CuSO_4 \mid Cu$$

$$E_{10} - E_{50} = HgZn \quad (ZnSO_4)10\% - HgZn \mid (ZnSO_4)50\% \\ + (ZnSO_4)10\% \mid CuSO_4 + CuSO_4 \mid (ZnSO_4)50\%$$

Wenn man also zwei Daniell'sche Elemente, in welchen die Kupfervitriollösungen dieselbe Concentration besitzen, indess die Zinkvitriollösungen 10%ig, respective 50%ig sind, gegen einander einschaltet, so geht, da $E_{10} > E_{50}$ ist, der Strom in dieser Combination von der 10%igen Lösung durch das nächste Kupfervitriol und Kupfer zum andern Element. Auf diese Weise wären die elektromotorischen Kräfte solcher Elementenpaare durch folgende Zahlen ausgedrückt, denen als Einheit 0·001 Daniell zu Grunde liegt.

Anode	Kathode			
	20%	30%	40%	50%
10%	6	10	14	20
20%		4	8	14
30%			4	10
40%				6

Wenn ich nun dieses Schema unter der nicht unwahrscheinlichen Annahme, dass die elektromotorische Kraft eines Elementenpaares mit 10%igen und 60%igen Zinkvitriollösungen 26

betrage, mittelst des gewöhnlichen Interpolationsverfahrens vervollständige, so erhalte ich:

Anode	Kathode						
	15%	20%	30%	40%	45%	50%	60%
10%	4	6	10	14	17	20	26

und speciell:

Anode	Kathode		
	30%	45%	60%
15%	6	13	22
30%		7	16
45%			9

ein Resultat, das mit dem von Herrn J. Moser erhaltenen und schon oben angeführten ebenso genau übereinstimmt, wie letzteres in sich selbst. Dieser Umstand veranlasst mich zu folgenden Betrachtungen.

In den von Herrn J. Moser untersuchten Ketten, setzt sich die elektromotorische Kraft aus folgenden Grössen zusammen:

$$\longrightarrow$$

$$e = HgZn \mid (ZnSO_4) + (ZnSO_4) \mid (ZnSO_4)' + (ZnSO_4)' \mid HgZn,$$

in meinen Elementenpaaren:

$$\longrightarrow$$

$$\varepsilon = E - E' = HgZn \mid (ZnSO_4) + (ZnSO_4) \mid (CuSO_4) + CuSO_4) \mid (ZnSO_4)' + (ZnSO_4)' \mid HgZn,$$

wobei sich die positive Elektricität in der Richtung der beigesetzten Pfeile bewegt, wenn das Strichzeichen eine stärkere Concentration der Lösung bedeutet. Aus der Thatsache, dass $e = \varepsilon$ ist, folgt die Relation

$$(ZnSO_4) \mid (CuSO_4) + (CuSO_4) \mid (ZnSO_4)' = (ZnSO_4) \mid (ZnSO_4)',$$

welche das von Wild für neutrale schwefelsaure Salze aufgestellte Spannungsgesetz als nothwendig erscheinen lässt, wenn man nicht annehmen will, dass die elektromotorischen Kräfte zwischen solchen Salzlösungen überhaupt unmerklich seien, worüber nicht

früher entschieden werden kann, als bis es gelingt, ein Elektrometer zu construiren, das lediglich aus nichtmetallischen Flüssigkeiten besteht.

Für den vorliegenden Fall bedarf es nur der Richtigkeit der Gleichung

$$(ZnSO_4) \mid (CuSO_4) + (CuSO_4) \quad (ZnSO_4)' = (ZnSO_4) \quad (ZnSO_4)'$$

um umgekehrt daraus mit Bestimmtheit folgern zu können, dass

$$e = \varepsilon$$

sein muss. Andererseits hat man:

$$E = E' + \varepsilon = E' + e$$

und mithin

$$E - E' = e\,,$$

das heisst, die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Daniell'schen Elemente mit Kupfervitriollösungen von gleicher, und Zinkvitriollösungen von verschiedener Concentration ist gleich der elektromotorischen Kraft einer Kette, welche aus letzteren Lösungen nach Art der Moser'schen Ketten zusammengesetzt ist. Nach dem bisher Gesagten, gilt dieser Satz bei consequenter Vertauschung der Worte Zink und Kupfer ebenso für die Änderung der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elements in Folge einer Concentrationsänderung der Kupfervitriollösung.

Daraus erhellt die Wichtigkeit der Untersuchung der elektromotorischen Kräfte der Zink-Zinkvitriol- und Kupfer-Kupfervitriolketten, nachdem man hier den Einfluss der Concentrationsänderung direct ermitteln kann, während die von mir durchgeführte Ableitung desselben an all den Mängeln krankt, welche die Ermittlung kleiner Grössen aus der Differenz von relativ sehr grossen nothwendig in sich schliesst. Sind aber einmal diese elektromotorischen Kräfte genau untersucht, so kann man nach dem Gesetze der ungestörten Übereinanderlagerung der Einzelwirkungen die Frage nach der Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elements von der Concentration seiner Flüssigkeiten tabellarisch erledigen.

Die Untersuchung der elektromotorischen Kräfte dieser Zink-Zinkvitriol- und Kupfer-Kupfervitriolketten führte ich mittelst des Capillarelektrometers durch. Die Versuche bestätigten auf das Entschiedenste beide von Herrn J. Moser aufgestellte Sätze, dass nämlich der Strom in diesen Ketten stets von der dünneren zur dichteren Lösung gehe, und dass für Lösungen desselben Salzes von verschiedener Concentration das Spannungsgesetz Geltung habe.

Ich will hier die Bemerkung einschalten, dass alle Versuche, welche bisher mit einmetalligen Ketten angestellt worden sind, mit dem Spannungsgesetze insoweit übereinstimmen, als aus ihnen unzweifelhaft folgt, dass:

$$M \mid F_1 + F_1 \mid F_2 + F_2 \mid F_3 + F_3 \mid M =$$
$$M \mid F_1 + F_1 \mid F_2 + F_2 \mid M + M \mid F_2 + F_2 \mid F_3 + F_3 \mid M =$$
$$M \mid F_1 + F_1 \mid F_3 + F_3 \mid M$$

ist, worin M = Metall, F = Flüssigkeit, und die beigefügten Indices die verschiedenen Concentrationen derselben bedeuten. Daraus folgt, strenge genommen aber nur, dass

$$F_1 \mid F_2 + F_2 \mid F_3 = F_1 \mid F_3.$$

Diese Relation berechtigt aber noch nicht, von einem Spannungsgesetze für Flüssigkeiten von verschiedener Concentration zu sprechen, so lange nicht der Beweis dafür erbracht ist, dass die einzelnen Grössen

$$F_1 \mid F_2, \quad F_2 \mid F_3, \quad F_1 \mid F_3$$

von Null verschiedene Werthe besitzen.

Folgende Tabellen enthalten die im Manometer abgelesenen Wasserdrucke in Millimetern, welche die durch die elektromotorischen Kräfte der untersuchten Ketten bewirkten Verschiebungen des Quecksilbers in der Capillare gerade compensirten:

Zink-Zinkvitriolketten.

	10%	20%	30%	40%	50%	60%	bei 18° C. gesättigt
1%	33	48	56	65	79	96	104

Kupfer-Kupfervitriolketten.

	10%	15%	20%	25%	bei 18°5C. gesättigt
1%	15	22	29	35	45
10%		7	13	21	30
20%				7	15
25%					10

Die Kupfer-Kupfervitriolketten waren in ganz analoger Weise zusammengestellt, wie die Zink-Zinkvitriolketten. Die beiden Gläser, in denen sich die Kupfervitriollösungen befanden, enthielten nebstdem möglichst gleichartig hergestellte Kupferelektroden; die beiden Flüssigkeiten waren durch ein Capillarrohr mitsammen verbunden, welches mit der leichteren Flüssigkeit vollgesaugt wurde.

Für die Capillare, mittelst welcher ich obige Versuche anstellte, betrug der Compensationsdruck für ein Daniell'sches Element 70mm Quecksilber, und in Folge einer irrthümlichen Ansicht über den Zusammenhang der elektromotorischen Kraft mit dem Compensationsdrucke hatte ich es unterlassen, für dieselbe Capillare den Compensationsdruck einer weiteren bekannten elektromotorischen Kraft zu messen, und nachdem es mir gelungen war, eine empirische Formel zu finden, welche den Compensationsdruck als eine Function der elektromotorischen Kraft darstellt, war die besagte Capillare bereits unbrauchbar geworden.

Bedeutet k den Compensationsdruck in Millimetern Quecksilber, e die elektromotorische Kraft in Bruchtheilen der eines Daniell'schen Elementes, α und β zwei Constante, so ist der Zusammenhang dieser Grössen folgender:

$$k = \alpha e - \beta e^{\frac{5}{3}}.$$

Die Werthe von α und β sind von der Beschaffenheit des Capillarrohres sowohl, als von der Concentration des angesäuerten Wassers, in welches dasselbe taucht, abhängig. Es müssen also zwei zusammengehörige Werthepaare von k und e gegeben sein, um für eine bestimmte Capillare die Umwerthung von Compensationsdruck in elektromotorische Kraft vornehmen zu

können. Zum Nachweis der hinreichenden Genauigkeit der aufgestellten Beziehung zwischen k und e werde ich in einer anderen Abhandlung die Versuche mittheilen, aus denen ich sie abgeleitet habe.

Um nun die Messungen, die ich mit den Zink- und Kupfervitriollösungen bereits angestellt hatte, verwerthen zu können, untersuchte ich neuerdings vier Lösungen von Zinkvitriol, deren specifische Gewichte bei einer Temperatur von 10° C.

1%ige Lösung . .	1·007
10% „ „ . .	1·061
30% „ „ . . .	1·196
50% „ „ . .	1·358

waren, mittelst einer Capillare, für welche ich beide Constanten schon ermittelt hatte, und erhielt für die elektromotorischen Kräfte in Tausendtheilen derjenigen eines Daniell'schen Elementes folgende Werthe:

Anode	Kathode		
	10%	30%	50%
1%	10·6	21	31
10%		10	21
30%			10·6

welche nach meiner Überzeugung Anspruch auf bedeutende Genauigkeit besitzen, nachdem sie aus Beobachtungen abgeleitet sind, die sehr oft wiederholt worden waren, und stets sehr scharf miteinander übereinstimmten. Darauf reducirte ich die Beobachtungen, die ich mit meiner früheren Capillare angestellt hatte, bei welcher der Compensationsdruck für die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes 70^{mm} Quecksilber betrug, unter der Annahme, dass die elektromotorische Kraft einer aus 1%iger und 30%iger Lösung zusammengestellten Zink-Zinkvitriolkette der Werth 0·021 Daniell besitze, und erhielt für die aus nachbenannten Lösungen zusammengesetzten Ketten folgende Werthe:

Zink-Zinkvitriolketten.

Anode	Kathode						
	10%	20%	30%	40%	50%	65%	bei 18°C gesättigt
1%	12	18	21	25	30	37	41

Kupfer-Kupfervitriolketten.

Anode	Kathode				
	10%	15%	20%	25%	bei 18°5C. gesättigt
5%	5	8	11	13	16
10%		3	5	8	11
20%				3	5
25%					3

welche die elektromotorischen Kräfte ebenfalls in Tausendsteln der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes ausdrücken. In derselben Einheit ausgedrückt, sind die Werthe, welche Herr J. Moser für die elektromotorischen Kräfte seiner Kupfer-Kupfervitriolketten fand, folgende:

Anode	Kathode				
	3¼%	7½%	15%	22½%	30%
1%	10	16	21	25	27
3¼%		6	11	15	17
7½%			5	9	11
15%				4	6
22½%					2

Berechnet man aus dieser Tabelle die elektromotorischen Kräfte der von mir untersuchten Kupfer-Kupfervitriolketten, so gelangt man zu beinahe identischen Resultaten.

Bemerkenswerth sind die relativ sehr bedeutenden Änderungen der elektromotorischen Kraft der Zink-Zinkvitriol- und Kupfer-Kupfervitriolketten, welche ein Rütteln an den Elektroden nach sich zieht.

Wie man aus dem bereits Mitgetheilten ersehen kann, stimmen die Werthe der elektromotorischen Kräfte von Zink-Zinkvitriolketten mit Lösungen von der verschiedensten Concentration, welche einerseits indirect aus den Galvanometer-Beobachtungen abgeleitet, andererseits aber direct unter Anwendung des Capillar-Elektrometers ermittelt worden sind, in vollkommen befriedigender Weise sowohl unter sich, als mit den von Herrn J. Moser erhaltenen überein. Auf Grund dieser Übereinstimmung und der vorausgegangenen theoretischen Entwicklungen muss es auch gestattet sein, die Änderungen der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes in Folge von Concentrationsänderungen der Kupfervitriollösung aus dem elektromotorischen Verhalten der Kupfer-Kupfervitriolketten zu bestimmen, und zwar so, dass man hiebei den Weg, der zur Ableitung der elektromotorischen Kräfte der Zink-Zinkvitriolketten geführt hatte, in umgekehrter Richtung zurücklegt. Indem ich so verfuhr, und aus dem gesammten Beobachtungsmateriale die wahrscheinlichsten Werthe herausgriff, gelangte ich zu folgender Tabelle, welche den Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes übersichtlich veranschaulicht.

Zinkvitriollösung bei 18°C.	Kupfervitriollösung: bei 18°5 C. gesättigt	30%	25%	20%	15%	10%	5%	1%
gesättigt	1·000	0·998	0·997	0·995	0·992	0·989	0·984	0·971
60%	1·004	1·002	1·001	0·999	0·996	0·993	0·988	0·975
50%	1·010	1·008	1·007	1·005	1·002	0·999	0·994	0·981
40%	1·016	1·014	1·013	1·011	1·008	1·005	1·000	0·987
30%	1·020	1·018	1·017	1·015	1·012	1·009	1·004	0·991
20%	1·023	1·021	1·020	1·018	1·015	1·012	1·007	0·994
10%	1·030	1·028	1·027	1·025	1·022	1·019	1·014	1·001
1%	1·041	1·039	1·038	1·036	1·033	1·030	1·025	1·012

Hier mögen noch einige Bemerkungen Platz finden mit Bezug auf die Ursache der Ströme von Ketten, welche nur aus einem Metall und verschieden concentrirten Lösungen eines seiner Salze bestehen. Herr J. Moser, welcher sich ausschliess-

lich einer Compensationsmethode bediente, um eine grosse Anzahl solcher Ketten auf ihr elektromotorisches Verhalten zu prüfen, entschied sich für die Behauptung, dass der jedesmal hiebei auftretende Strom nichts Anderes sei, als ein Reactionsstrom gegen die Wanderung der Jonen, ebensowie der Polarisationsstrom nichts Anderes sei, als ein Reactionsstrom gegen den Zersetzungsstrom. Nachdem nun jede Reaction eine Action, sowie jeder Polarisationsstrom einen Zersetzungsstrom in der That voraussetzt, wäre man nach der Ansicht des Herrn J. Moser zur Annahme gezwungen, dass die in solchen einmetalligen Ketten auftretenden Ströme ihren Ursprung ausschliesslich dem Strome des compensirenden Elementes zu danken hätten. Davon, dass dies nicht der Fall sein kann, überzeugt man sich am einfachsten in der Weise, dass man die Kette lediglich durch ein Galvanometer schliesst, worauf, wenn der Widerstand der Kette passend bemessen ist, entschiedene Ausschläge der Nadel erfolgen.

Herr Prof. Helmholtz geht in der Erklärung dieser Erscheinung einen Schritt weiter und sucht in einer Abhandlung über galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede, darzuthun, dass diese Ströme zum Theil einer Reaction der Elektrolyten gegen die Wanderung der Jonen, zum Theil aber auch den verschiedenen chemischen Anziehungen ihr Entstehen danken, welche sich in den Diffusionsvorgängen offenbaren. Aber auch diese Erklärung scheint mir nicht vollständig, da hierin die Voraussetzung enthalten ist, dass die metallischen Elektroden gegen die verschieden concentrirten Lösungen nicht elektromotorisch wirksam sind, eine Voraussetzung, die durch Versuche, welche ich im Folgenden noch mittheilen werde, nicht bestätigt wird.

Ich war durch längere Zeit hindurch bemüht, die elektromotorischen Kräfte verschieden concentrirter Magnesium-Magnesiumsulfatketten zu bestimmen, gelangte aber nie zu übereinstimmenden Resultaten, da es mir nicht möglich war, die nöthige Gleichartigkeit der Elektroden zu erreichen, indem ich stets Ströme von unbestimmt wechselnder Richtung erhielt, wenn ich die beiden Elektroden in eine und dieselbe Lösung tauchte. Würden nun die elektromotorischen Kräfte solcher Ketten ledig-

lich den Wirkungen beider Flüssigkeiten auf einander entspringen, sei es nun in der von Herrn Prof. Helmholtz, oder in der von Herrn J. Moser angegebenen Weise, so könnten sie bei Anwendung von Elektroden aus irgend einem anderen Metall keine merkbare Änderung erfahren, wenigstens im Momente des Schliessens des Stromes. Nachdem ich es nun mit den verschiedensten Metallen vergebens versucht hatte, gelang es mir endlich bei Benützung von Quecksilberelektroden mit grosser Oberfläche, Resultate zu erzielen, die unter einander gut übereinstimmten, und ebenso mit Bezug auf die Giltigkeit des Spannungsgesetzes die Magnesiumsulfatlösungen auf gleiche Linie mit den Zink- und Kupfervitriollösungen stellten. Es waren die scheinbaren Verschiebungen des Quecksilber-Meniskus in der Capillare in Millimetern der Scala des Beobachtungsmikroskopes:

	10%	20%	30%	40%	50%
5%	+2	0	−4	−7	−9

und die elektromotorischen Kräfte in Tausendsteln der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes:

	10%	20%	30%	40%	50%
5%	+6	0	−13	−23	−30

wobei das negative Zeichen bedeutet, dass in diesen Fällen der Strom in der Kette von der dichteren Lösung zur dünneren ging. Dies eigenthümliche Verhalten der Magnesiumsulfatlösungen bewog mich neuerdings wieder Zinkvitriollösungen, und zwar ebenfalls mittelst Quecksilberelektroden zu untersuchen. Dabei fand ich für die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten in derselben Einheit:

	30%	50%
10%	−20	0
30%		+21

Dieses so verschiedene Verhalten der Zinkvitriollösungen bei Benützung von Zinkelektroden einerseits und von Quecksilberelektroden andererseits ist der Grund, wesshalb ich glaube, dass

die elektromotorischen Kräfte einmetalliger Ketten nicht allein den Wechselwirkungen der Flüssigkeiten zugeschrieben werden dürfen, sondern wenigstens zum Theil den ungleichen Erregungen der Elektroden durch die verschieden concentrirten Flüssigkeiten entspringen.

Nachdem in den Zink-Zinkvitriolketten der Strom ausnahmslos von der dünneren zur dichteren Lösung geht, könnte man nach dem gerade entgegengesetzten Verhalten der Zinkvitriol- und Magnesiumsulfatlösungen bei Anwendung von Quecksilberelektroden vermuthen, dass in den Magnesium-Magnesiumsulfatketten der Strom stets von der dichteren Lösung zur dünneren ginge.

Wien. Physikalisches Institut.

Berechnung der ganzzahligen Wurzeln unbestimmter quadratischer Gleichungen mit zwei Unbekannten aus den für letztere gefundenen Brüchen, nebst den Kriterien der Unmöglichkeit einer solchen Lösung.

Von Prof. **Adolf Kunerth.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1880.)

§. 1.

Jeder vollständigen Gleichung dieser Art lässt sich durch eine lineare Substitution für eine ihrer Unbekannten die Gestalt $y^2 = ax^2 + bx + c \ldots \mathrm{I}$ ertheilen, wo die Coëfficienten ganze Zahlen sind; dabei soll a positiv und ein Nichtquadrat sein.

In der Abhandlung: „Praktische Methode zur numerischen Auflösung unbestimmter quadratischer Gleichungen in rationalen Zahlen", publicirt im LXXVIII. Bande der Sitzungsberichte der k. A. d. W. II. Abth., Juli-Heft 1878, wurde ein Verfahren angegeben, jede in rationalen Zahlen mögliche Gleichung von der Form I auf die Form

$$y^2 = (\alpha x + \beta)^2 \pm (\gamma x - \delta)(\varepsilon x - \zeta)$$

zu bringen, in welcher die griechischen Buchstaben bestimmte Rationalzahlen bedeuten. Aus dieser Gleichung ergeben sich für x die zwei Werthe $\frac{\delta}{\gamma}$ und $\frac{\zeta}{\varepsilon}$, welche im Allgemeinen echte Brüche sind; und da entsteht die Frage, ob nicht aus einem dieser Brüche die etwa bestehenden ganzzahligen Werthe von x gefunden werden könnten?

Angenommen, es wäre ein Bruch $\frac{m}{n}$ bekannt, welcher für x in die Gleichung I gesetzt, derselben Genüge leistet, so kann die rechte Seite derselben auf die Form

$$(\alpha x + \beta)^2 - (\gamma x - \delta)(nx - m) \quad = ax^2 + bx + c \ldots \mathrm{II}$$

gebracht werden, sobald die mit griechischen Lettern bezeichneten

Zahlen bestimmt sind. Für

$$x = \frac{m}{n} \text{ wird } y = \alpha \frac{m}{n} + \beta = \frac{r}{n}, \text{ also } m\alpha + n\beta = r \ldots \text{III},$$

und aus dieser unbestimmten Gleichung findet man

$$[\alpha = -np + \alpha_1, \ \beta = mp + \beta_1] \ldots \text{IV};$$

hier stellen α_1 und β_1 bekannte ganze Zahlen vor, während p jeden rationalen Werth erhalten kann. Es lässt sich daher diese Transformation auf beliebig viele Arten ausführen, indem bei jeder Änderung von p die Zahlen α, β, γ, δ andere werden. Für ein specielles Paar von α und β findet man den Factor $\gamma x - \delta$ aus der Gleichung II durch einfache Rechnung.

§. 2.

Setzt man aus IV die allgemeinen Ausdrücke für α und β in die Gleichung II und verbindet die Glieder des entwickelten Quadrates mit den gleichartigen Gliedern des transponirten rechten Flügels, so wird

$$(\gamma x - \delta)(nx - m) = [n^2p^2 - 2n\alpha_1 p + \alpha_1^2 - a]x^2 -$$
$$[2mnp^2 - 2(m\alpha_1 - n\beta_1)p - (2\alpha_1\beta_1 - b)]x + [m^2p^2 + 2m\beta_1 p + \beta_1^2 - c]$$

Aus II folgt:

$$\alpha_1^2 - n\gamma = a, \ 2\alpha_1\beta_1 + m\gamma + n\delta = b, \ \beta_1^2 - m\delta = c;$$

somit

$$\alpha_1^2 - a = n\gamma, \ 2\alpha_1\beta_1 - b = -m\gamma - n\delta, \ \beta_1^2 - c = m\delta;$$

nach Einsetzen dieser Werthe in die letzte Gleichung erhält man:

$$(\gamma x - \delta)(nx - m) = [n^2p^2 - 2n\alpha_1 p + n\gamma]x^2 -$$
$$[2mnp^2 - 2(m\alpha_1 - n\beta_1)p + (m\gamma + n\delta)]x + [m^2p^2 + 2m\beta_1 p + m\delta]$$

und durch Division beider Seiten mit $nx - m$:

$$\gamma x - \delta = (np^2 - 2\alpha_1 p + \gamma)x - (mp^2 + 2\beta_1 p + \delta) \ldots \text{V}.$$

Der rechte Flügel dieser Gleichung ist der allgemeine Ausdruck für den Wurzelfactor $\gamma x - \delta$, der für jeden neuen Werth von p ein anderer wird. Für $p = 0$ wird $x = \frac{\delta}{\gamma}$; allgemein aber ist

$$x = \frac{mp^2 + 2\beta_1 p + \delta}{np^2 - 2\alpha_1 p + \gamma} \ldots \text{VI}a,$$

die Gleichung der p-Function für $\frac{m}{n}$.

Diese Formel kann zufolge der Entstehung ihrer Bruchglieder concis auch so dargestellt werden:

$$x = \frac{(\beta^2 - c) : m}{(\alpha^2 - a) : n} \ldots \text{VI}b,$$

wo für α und β die in IV stehenden Binome zu nehmen sind. Ist $\frac{m}{n}$ negativ, so hat man den Brüchen in VIa und VIb das Zeichen — vorzusetzen, dann ist in IV: $\alpha = -np + \alpha_1$ und $\beta = -mp + \beta_1$.

Setzen wir in VIa $\frac{1}{P}$ für p, so wird

$$x = \frac{\delta P^2 + 2\beta_1 P + m}{\gamma P^2 - 2\alpha_1 P + n},$$

die Gleichung der p-Function für $\frac{\delta}{\gamma}$. Ertheilt man der Variablen P einen besonderen Werth, für welchen $x = \frac{M}{N}$ wird, so sind die zugehörigen Grössen:

$$\alpha = -\frac{n}{P} + \alpha_1, \ \beta = \frac{m}{P} + \beta_1 \text{ und } y = \frac{M}{N}\alpha + \beta.$$

Oft ermöglicht der neue Nenner N eine rasche Lösung der Gleichung I.

§. 3.

Lässt sich für p eine rationale Zahl finden, die den Bruch in VIa zu einer ganzen Zahl macht, so ist die Aufgabe gelöst; ob dies aber nicht auch dann möglich wäre, wenn für p kein solcher Werth existirt, muss zuvörderst untersucht werden. Denn vielleicht lassen sich, wenn auch nicht mit $\frac{m}{n}$, so doch mit andern, die Gleichung I befriedigenden Brüchen p-Functionen bilden, aus denen ganze Zahlen für x gewonnen werden können. Darauf geben folgende Betrachtungen die entscheidende Antwort.

Für $x = \frac{m}{n}$ und $y = \frac{r}{n}$ besteht nach III die Gleichung

$$m\alpha + n\beta = r \ldots (1)$$

und ebenso für ein anderes Paar von Werthen, etwa für $x = \frac{m_1}{n_1}$ und $y = \frac{r_1}{n_1}$ die Gleichung $m_1\alpha + n_1\beta = r_1 \ldots (2)$.

Alle aus (1) entwickelten Werthe von α und β geben solche Formen von II, in denen der Wurzelfactor $nx - m$ vorkommt, wogegen die aus (2) gefundenen Werthe von α und β Formen liefern, die den Wurzelfactor $n_1x - m_1$ enthalten. Lässt man jedoch (1) und (2) als zusammengehörige Gleichungen gelten, und bestimmt aus ihnen α und β, die in diesem Falle gemeiniglich Brüche sind, so befriedigt das gefundene Zahlenpaar jede dieser zwei Gleichungen, und es muss daher in der mit diesen Werthen gebildeten Form II sowohl $nx - m$ als auch $n_1x - m_1$ erscheinen. Da nun das letztere Binom alle möglichen Wurzelfactoren vorstellt, so kann in der Gleichung II mit dem speciellen Factor $nx - m$ dieser selbst und jeder andere der Gleichung I zukommende Wurzelfactor in Verbindung treten. Der rechtsstehende Ausdruck in V repräsentirt somit alle Wurzelfactoren der Gleichung I und der Bruch in VI, wie überhaupt jede p-Function, alle möglichen Werthe von x.

Die Gleichung I kann daher nur dann in ganzen Zahlen gelöst werden, wenn für p solche Werthe bestehen, die den Bruch in VI*a* in eine ganze Zahl verwandeln; wird aber nachgewiesen, dass ein solcher Werthe für p nicht möglich ist, so ist auch die gestellte Aufgabe unmöglich.

§. 4.

Schafft man in VI*a* mittelst der Substitution $p = \frac{p_1 + \alpha_1}{n}$ das zweite Glied des Nenners weg, so wird

$$x = \frac{mp_1^2 + 2(m\alpha_1 + n\beta_1)p_1 + (m\alpha_1^2 + 2n\alpha_1\beta_1 + n^2\delta)}{n(p_1^2 - u)} \ldots \text{VII}a;$$

ersetzt man im Zähler die Grösse δ durch $\frac{\beta_1^2 - c}{m}$ (§. 2),

hierauf $m\alpha_1 + n\beta_1$ durch r (nach III), endlich $r^2 - cn^2$ durch $am^2 + bmn$, da $r^2 = am^2 + bmn + cn^2$ ist, so folgt:

$$x = \frac{mp_1^2 + 2rp_1 + (am + bn)}{n(p_1^2 - a)} \ldots \text{VII}b;$$

multiplicirt man nun beide Seiten mit n und verwandelt den Bruch in eine gemischte Zahl, so erhält man die Hauptformel

$$nx = m + \frac{2rp_1 + (2am + bn)}{p_1^2 - a} \ldots \text{VIII},$$

welche fortan aus den Werthen der Unbekannten:

$$x = \frac{m}{n},\ y = \frac{r}{n}$$

und den Constanten in I aufgestellt werden kann. Ist in der Gleichung I $b = 0$, so wird

$$nx = m + 2\frac{rp_1 + am}{p_1^2 - a}.$$

§. 5.

Die Formel VIII entsteht auch durch Subtraction der identischen Gleichung

$$\frac{r^2}{n^2} = a\frac{m^2}{n^2} + b\frac{m}{n} + c$$

von der unter I stehenden; also

$$y^2 = a\left(x^2 - \frac{m^2}{n^2}\right) + b\left(x - \frac{m}{n}\right) + \frac{r^2}{n^2};$$

setzt man für dieses Trinom das Quadrat

$$\left[p_1\left(x - \frac{m}{n}\right) - \frac{r}{n}\right]^2,$$

reducirt, und entwickelt x, so kommt

$$x = \frac{mp_1^2 + 2rp_1 + (am + bn)}{n(p_1^2 - a)}, \text{ wie in VII}b.$$

Der Satz

$$y = p_1\left(x - \frac{m}{n}\right) - \frac{r}{n} \ldots \text{IX}$$

gestattet eine bequeme Berechnung von y aus dem für x gefundenen Werthe. Stellt man hier für x den Bruch aus VIIb ein,

so wird

$$ny = r + \frac{(2am+bn)p_1 + 2ar}{p_1^2 - a}.$$

In allen diesen Formeln ist r mit jenem Vorzeichen zu nehmen, welches ihm nach III zukömmt.

Im Allgemeinen sind die brauchbaren Werthe von p und p_1 gebrochene, oft aber nebstbei auch ganze Zahlen; daher setze man in VIII $p_1 = \frac{v}{w}$, wodurch

$$nx = m + \frac{2rv + (2am+bn)w}{v^2 - aw^2} w \ldots \mathrm{X}$$

wird.

§. 6.

Damit x eine ganze Zahl werden könne, müssen die noch unbestimmten, ganzen und gegen einander theilfremden Zahlen v und w zwei Bedingungen erfüllen.

1. Der Nenner $v^2 - aw^2$ muss immer durch n theilbar sein. Für p darf kein Bruch gesetzt werden, dessen Nenner mit n einen Factor gemein hat; denn ist $n = \nu\pi$ und $p = \frac{k}{\nu l}$, so wird in VIa

$$x = \frac{mk^2 + 2\beta_1 k\nu l + \delta\nu^2 l^2}{\nu\pi k^2 - 2\alpha_1 k\nu l + \gamma\nu^2 l^2};$$

da nun $\nu\pi$, d. i. n prim gegen m und ν prim gegen k ist, so kann der Zähler dieses Bruches durch ν nicht theilbar sein und letzterer keine ganze Zahl werden.

Ertheilt man jedoch der Variablen p einen solchen Werth $\frac{k}{l}$, dass l prim gegen n ist, so wird in der Gleichung $p_1 = np - \alpha_1$ (nach §. 4) das Product np $(= \frac{nk}{l})$ sich nicht abkürzen lassen, und nach Einsetzen dieses Binoms für p_1 in VIIa wird

$$x = \frac{n^2(mp^2 + 2\beta_1 p + \delta)}{n^2(np^2 - 2\alpha_1 p + \gamma)}$$

oder

$$x = \frac{n^2(mk^2 + 2\beta_1 kl + \delta l^2)}{n^2(nk^2 - 2\alpha_1 kl + \gamma l^2)} \ldots (1),$$

und dieser Bruch kann eine ganze Zahl werden.

Da nun die gesuchten Werthe von p_1 die Form $np-\alpha_1$ mit Ausschluss jeder Reduction von np haben müssen, so lehrt uns die letzte Formel, dass für p_1 nur solche Brüche — auch vom Nenner Eins — zulässig sind, welche den Nenner des Bruches in VII in ein Vielfaches von n^2 verwandeln.

Schreiben wir $\frac{v}{w}$ statt p_1 in VIIb, so wird

$$x=\frac{mv^2+2rvw+(am+bn)w^2}{n(r^2-aw^2)} \ldots (2)$$

und da die Brüche in (1) und (2) aus den identischen Brüchen in VIIa und VIIb durch Einsetzen desselben reducirten Bruches $\frac{nk}{l}-\alpha_1$ respective $\frac{v}{w}$ entstanden und ungekürzt geblieben sind, so müssen auch sie identisch und ihre Nenner einander gleich sein; also ist $n^2(nk^2-2\alpha_1 kl+\gamma l^2)=n(v^2-aw^2)$ und v^2-aw^2 ein Dividuum von n.

§. 7.

2. Der Nenner v^2-aw^2 muss stets ein Theiler von $n(b^2-4ac)$ sein. Um dies zu beweisen, bringen wir in X die Zahl m nach links, multipliciren hierauf beide Seiten mit $2rv-(2am+bn)w$ und addiren $-4r^2w$ hinzu; da wird nach rechtsseitig vollzogener Reduction:

$$(nx-m)[r\,2r-(2am+bn)w]-4r^2w=-\frac{-4ar^2+(2am+bn)^2}{v^2-aw^2}w^3=$$

$$=-\frac{n^2(b^2-4ac)}{v^2-aw^2}w^3 \ldots \text{XI};$$

von x abgesehen, bezeichnen alle hier vorkommenden Buchstaben ganze Zahlen.

Die linke Seite dieser Gleichung lässt sich in zwei Theile zerlegen, von denen der eine den Factor n explicite, der andere aber implicite enthält; dieser ist:

$$-2mrv+2am^2w-4r^2w \text{ oder } 2w(am^2-r^2)-2r(mv+rw).$$

Da nach §. 6 die Brüche $\frac{kn-\alpha_1 l}{l}$ und $\frac{v}{w}$ einander gleich und reducirt sind, so ist $v=kn-\alpha_1 l$, $w=l$; und weil $r=m\alpha_1+n\beta_1$ (nach III), so wird $mv=kmn-\alpha_1 lm$ und $rw=\beta_1 ln+\alpha_1 lm$, daher

nach Addition beider Gleichungen: $mv+rw = n(km+\beta_1 l)$; weil ferner $r^2 = am^2+bmn+cn^2$, so ist $am^2-r^2 = -n(bm+cn)$ und jener zweite Theil ist gleich $-2nw(bm+cn)-2nr(km+\beta_1 l)$. Der linke Flügel der Gleichung XI ist somit durch n theilbar und nach beiderseitiger Division mit n bleibt rechts der Bruch

$$-\frac{n(b^2-4ac)w^3}{v^2-aw^2};$$

da aber w^3 prim gegen den Nenner ist, so muss $n(b^2-4ac)$ durch v^2-aw^2 theilbar sein.

Das Product $n^2(b^2-4ac)$ bezeichnen wir mit S und nennen es die Stammzahl, weil ihm alle passenden Werthe von v und w entstammen, falls solche vorkommen; es ist auch

$$S = -4ar^2+(2am+bn)^2.$$

In der Gleichung XI können unter gewissen Bedingungen Abkürzungen vorgenommen werden, welche die Rechnung vereinfachen; sie werden in den nächsten neun Paragraphen behandelt.

§. 8.

Ist $2r = dh$ und $2am+bn = fh$, und man dividirt XI durchgehends mit h, so wird im ersten Bruche der Zähler gleich

$$\frac{S}{h} = S_1 = h(-ad^2+f^2) \ldots \text{die reducirte Stammzahl, und}$$

$$nx = m+h\frac{dv+fw}{v^2-aw^2}w \ldots [1];$$

dies ist die Formel X nach dem Herausheben des grössten gemeinen Factors h im Zähler.

Ist dabei h_1 das grösste gemeinschaftliche Mass von $n(=h_1 n_1)$ und $h(=h_1 \rho)$, so wird durch obige Division mit h der Zähler des zweiten Bruches gleich

$$\frac{n}{h_1}\cdot\frac{n(b^2-4ac)}{\rho}.$$

und wenn wir die Determinante b^2-4ac mit D bezeichnen, so wird $\frac{nD}{\rho}$ ein Dividuum von v^2-aw^2; da aber der Zähler des

ersten Bruches in XI durch $h^2(=h_1^2\rho^2)$ theilbar ist, so ist es auch der zweite Zähler $(=k_1^2n_1^2D)$, und weil n_1^2 und ρ^2 relative Primzahlen sind, so muss D durch ρ^2 theilbar sein. Der Factor ρ $(=\frac{h}{h_1})$ kann somit in D gelöscht werden; dadurch wird die Anzahl der etwa möglichen Factoren von v^2-aw^2 vermindert und die Rechnung abgekürzt. Der Nenner N darf nur solche Factoren enthalten, von denen a ein quadratischer Rest ist, da sonst die Gleichung $v^2=aw^2+N$ in ganzen und theilfremden Zahlen nicht möglich wäre.

§. 9.

Ist $a=\mu^2a_1$, $2r=\mu d$ und $2am+bn=\mu^2f$, so lässt sich, wenn man in XI $v=\mu v_1$ setzt, der erste Bruch daselbst durch μ^2 heben und überdies jede Seite der Gleichung durch μ^2 dividiren. Dadurch verliert die Stammzahl den Factor μ^4 und der Nenner v^2-aw^2 den Factor μ^2; hierauf findet man

$$nx=m+\frac{dv_1+fw}{v_1^2-a_1w^2}w\ldots[2] \text{ und } \frac{S}{\mu^4}=S_{,,}=-a_1d^2+f^2,$$

der Rückstand im ersten Zähler. Auf die Formel [2] kömmt man auch, wenn man in VIII oder X μp_{II} für p_1 resp. μv_1 für v setzt und den Bruch durch μ^2 hebt. Haben d und f ein gemeinschaftliches Mass, so ist dieses herauszuheben.

Diese Reduction kann nur dann stattfinden, wenn n ein Dividuum von μ oder $\frac{\mu}{2}$ ist, denn nur in diesem Falle können $2r$ durch μ, und bn durch μ^2 theilbar und die Coëfficienten in I frei von gemeinen quadratischen Factoren sein, wie sich aus der Gleichung $r^2=am^2+bmn+cn^2\ldots[3]$ ersehen lässt, in welcher der obigen Annahme zufolge jedes Glied durch μ^2 oder $\left(\frac{\mu}{2}\right)^2$ theilbar sein soll.

§. 10.

Bezüglich des Nenners $v_1^2-a_1w^2$ ist Folgendes zu merken: Während v^2-aw^2 mindestens durch die höchste Potenz jeder in n vorkommenden Primzahl μ_1 theilbar sein muss, ist $v_1^2-a_1w^2$ an den Factor μ_1 gebunden, wenn die ganze Zahl $\frac{n}{\mu_1^2}$ oder wenn d

und f durch μ_1 theilbar sind. Ist nämlich $n = \mu_1^2 n_1$, so bleibt im Quotienten $\frac{v^2 - aw^2}{\mu_1^2}$, dessen Dividend ein $n$faches ist, μ_1 zurück, und demzufolge auch in $v_1^2 - a_1 w^2$; kommt aber μ_1 in d und f vor, so muss, weil n prim gegen m ist, der Factor μ_1 hinausfallen, wenn die rechte Seite in [2] eine ganze Zahl werden soll. Findet jedoch keiner dieser zwei Fälle statt, und enthielte $S_{,,}$ selbst eine wirkliche Potenz von μ_1, so kann $v_1^2 - a_1 w^2$ an μ_1 gebunden sein oder nicht, daher in diesem Falle die Rechnung alternirend zu führen ist. Kommt μ_1 in $S_{,,}$ gar nicht, oder nicht potenzirt vor, so muss, beziehungsweise kann es in $v_1^2 - a_1 w^2$ fehlen (§. 14).

§. 11.

Endlich lässt sich, wenn $a = \mu^2 a_1$ und $2am + bn = \mu f$ ist, der erste Bruch in XI für $r = \mu v_1$ durch μ^2 heben, wodurch in S und im Nenner der Factor μ^2 getilgt wird; dann ist

$$\mu n x = \mu m + \frac{2 r v_1 + f w}{v_1^2 - a_1 w^2} w \ldots [4] \text{ und } \frac{S}{\mu^2} = S_{,,,} = -4 a_1 r^2 + f^2.$$

Dieselbe Formel wird erhalten, wenn man in VIII oder X beide Seiten mit μ multiplicirt und den Bruch durch μ^2 abkürzt; doch ist diese Reduction wegen Vergrösserung des Coëfficienten von x minder vortheilhaft.

In [4] muss n prim gegen μ sein; denn angenommen $n = \mu n_1$, so würde die obige Gleichung [3] lauten:

$$r^2 = \mu^2 a_1 m^2 + b m \mu n_1 + c \mu^2 n_1^2,$$

und könnte nur dann bestehen, wenn $b \mu n_1$ d. i. bn durch μ^2, somit r durch μ theilbar wären, was der Annahme widerspricht und eine unmittelbare Abkürzung durch μ^2 ermöglichen würde. Daher bleibt $v_1^2 - a_1 w^2$ ein Vielfaches von n und w ist gemeiniglich durch μ theilbar.

Alle diese Abkürzungen sind schon in der Hauptformel VIII auszuführen, da XI zur Rechnung nicht nöthig ist.

§. 12.

Im Allgemeinen gibt es für jeden beliebigen Werth von p_1 einen zugehörigen zweiten Werth p_{II}, welcher in der Formel

$$nx = m + \frac{2rp_1 + (2am + bn)}{p_1^2 - a} \ldots \text{VIII}$$

für x dieselbe Zahl hervorbringt, wie p_{I}. Um p_{II} zu finden, schreiben wir in VIII s für $nx - m$, g für $2am + bn$ und lösen die Gleichung

$$s = \frac{2rp_1 + g}{p_1^2 - a} \ldots [5],$$

oder geordnet:

$$p_1^2 - \frac{2r}{s} p_1 - \frac{as + g}{s} = 0 \ldots [6]$$

nach p_1 auf; also

$$p_1 = \frac{r \pm \sqrt{as^2 + gs + r^2}}{s};$$

führen wir für s den obigen Bruch wieder ein und radiciren, so wird

$$p_1 = \frac{rp_1^2 - ar \pm (rp_1^2 + gp_1 + ar)}{2rp_1 + g},$$

somit

$$p_{\text{I}} = p_{\text{I}} = \frac{v_1}{w_1} \text{ und } p_{\text{II}} = -\frac{(2am + bn)p_1 + 2ar}{2rp_1 + (2am + bn)} = \frac{v_{\text{II}}}{w_{\text{II}}};$$

dies sind allgemein zwei äquivalente Substitutionen und

$$v_1^2 - aw_1^2 \, (=N_1) \text{ und } v_{\text{II}}^2 - aw_{\text{II}}^2 \, (=N_{\text{II}})$$

die ihnen entsprechenden äquivalenten Nenner.

Der Bruch p_{II} lässt sich durch das grösste gemeinschaftliche Mass von g und $2r$ sonst aber stets durch n heben, was sogleich ersichtlich wird, wenn man daselbst

$$p_{\text{I}} = \frac{kn - \alpha_{\prime} l}{l}, \ (\text{§. } 6), \ r = m\alpha_{\prime} + n\beta_{\text{I}}$$

und hierauf im Nenner $\alpha_1^2 - a = n\gamma$ setzt.

§. 13.

Nach XI ist

$$\left.\begin{aligned} (nx - m)(2rp_1 - g) - 4r^2 &= -\frac{n^2 D}{p_1^2 - a} \\ \text{und ebenso} \qquad & \\ (nx - m)(2rp_{\text{II}} - g) - 4r^2 &= -\frac{n^2 D}{p_{\text{II}}^2 - a} \end{aligned}\right\} [7]$$

hier stellen $p_{\rm I}$ und $p_{\rm II}$ reducirte Brüche vor. Subtrahirt man die untere Gleichung von der oberen und dividirt hierauf beiderseits durch $p_{\rm I}-p_{\rm II}$, so kömmt

$$2rs = \frac{n^2D(p_{\rm I}+p_{\rm II})}{(p_{\rm I}^2-a)(p_{\rm II}^2-a)};$$

da nach [6] $p_{\rm I}+p_{\rm II} = \frac{2r}{s}$ ist, so geht die letzte Formel über in

$$s^2 = \frac{n^2D}{(p_{\rm I}^2-a)(p_{\rm II}^2-a)} = \frac{n^2Dw_{\rm I}^2w_{\rm II}^2}{(v_{\rm I}^2-aw_{\rm I}^2)(v_{\rm II}^2-aw_{\rm II}^2)};$$

weil ferner in [5] das grösste gemeinschaftliche Mass h von $2r$ und g nicht für jeden entsprechenden Werth von p_1 gegen den Nenner p_1^2-a ganz hinausfallen muss, da h überdies einen Theiler enthalten kann, der im Nenner gar nicht vorkommen darf; so können, wenn h nicht Eins ist, die Zahlen $2r$, g und s für verschiedene Werthe von p_1 einen oder den andern Factor von h als gemeinsch. Mass besitzen, und es wird demzufolge der Nenner s der zwei Brüche in [6] nicht immer der kleinste sein. Da nun laut [6] die Summe der reducirten Brüche $\frac{v_{\rm I}}{w_{\rm I}}$ und $\frac{v_{\rm II}}{w_{\rm II}}$ gleich $\frac{2r}{s}$ und ihr Product $\frac{v_{\rm I}v_{\rm II}}{w_{\rm I}w_{\rm II}}$ gleich $-\frac{as+g}{s}$ ist, so können die Glieder des letzten Bruches auch grösser sein als die des ihm vorangehenden, so dass man im Allgemeinen annehmen kann: $s=\rho_{\rm I}w_{\rm I}w_{\rm II}$ und $g=\rho_{\rm I}g_{\rm I}$, also $w_{\rm I}^2w_{\rm II}^2=\frac{s^2}{\rho_1^2}$; oben eingesetzt und reducirt, wird

$$N_{\rm I}N_{\rm II} = \frac{n^2D}{\rho_1^2} \ldots \text{XII}a.$$

Da $N_{\rm I}$ und $N_{\rm II}$ Dividuen von n sind, so muss D durch ρ_1^2 theilbar und jeder dieser zwei Nenner ein Divisor von $n\frac{D}{\rho_1^2}$ sein; für manche Werthe von p_1 fällt daher ρ_1^2 als ein zur Bildung von N eben unnöthiger Factor aus D und aus beiden Seiten der Gleichungen [7] hinaus; ist ρ_1 eine Primzahl und a ein Nichtrest von ρ_1, so muss ρ_1^2 immer hinausfallen. Zerlegt man das grösste gemeinschaftliche Mass h von $2r$ und g in zwei solche Factoren $h_{\rm II}$ und $\rho_{\rm II}$, dass alle einfachen Divisoren von $h_{\rm II}$ in n aufgehen, $\rho_{\rm II}$ dagegen

prim gegen n ist, so kann $nx-m$, d. i. s durch ρ_{II} theilbar sein, und ρ_{II}^2 ist der grösste Divisor von h^2, durch welchen in besonderen Fällen beide Seiten in [7] theilbar sein können. Die obige Zahl ρ_I ist somit ein Theiler von ρ_{II} und dieses wieder ein Theiler von ρ (§. 8); daher können aus D gelegentlich nur solche quadratische Factoren hinausfallen, welche Divisoren von h^2 und prim gegen n sind. Dies ist bei den zur Ermittlung von N anzustellenden Versuchen zu benützen. Ist α ein Nichtrest der Primzahl π und die ganze Zahl $\frac{D}{\pi^{2\nu}}$ prim gegen π, so ist $\pi^{2\nu}$ in D zu löschen.

§. 14.

Enthält D einen Primfactor blos in der ersten Potenz, so kann derselbe nur in Einem Nenner vorkommen (XII a), und da zur Berechnung von x der diesem äquivalente Nenner genügt, so darf ein singulärer Factor in D gelöscht werden, wodurch sich die Zahl der zur Ergründung von N nöthigen Versuche auf die Hälfte reducirt.

Wäre $v^2-aw^2 = N_1$ in ganzen Zahlen möglich, nicht aber $v^2-aw^2 = N_{II}$, so wäre die erste Gleichung zur Bestimmung von x unbrauchbar, und wenn sich zwei solche in ganzen und theilfremden Zahlen auflösliche Gleichungen nicht bilden lassen, so ist auch I in ganzen Zahlen unmöglich; doch ist dieser Satz positiv aufgestellt, nicht allgemein giltig.

Wurde der Bruch in VIII durch μ^2 gehoben, so hat man in XIIa $\frac{S}{\mu^4}$ für S zu setzen.

Wenn die Determinante in I ein Quadrat ist, so lassen sich durch unmittelbare Zerlegung des dortigen Trinoms zwei Werthe von x finden und für jeden derselben hat p_1 nur Einen Werth.

§. 15.

Ist in I $b=0$, also $y^2 = ax^2+c$, so kann jeder Werth von x mit beiden Vorzeichen genommen werden, daher nach VIII

$$nx = m+2\frac{rp_1+am}{p_I^2-a}$$

und

$$nx = -m-2\frac{rp_I+am}{p_I^2-a} = m+2\frac{rp_{III}+am}{p_{III}^2-a}.$$

Es ist somit

$$\frac{rp_{III}+am}{p_{III}^2-a}=-\frac{mp_1^2+rp_1}{p_1^2-a},$$

und nach p_{III} aufgelöst:

$$p_{III}=\frac{a}{p_1} \text{ und } =-\frac{rp_1+am}{mp_1+r};$$

lässt man hier für p_1 auch den äquivalenten Werth

$$p_{II}\left(=-\frac{a(mp_1+r)}{rp_1+am}\right)$$

aus §. 12 eintreten, so ergeben sich die vier äquivalenten Substitutionen: p_1 und

$$p_{II}=-\frac{a(mp_1+r)}{rp_1+am}$$

bezüglich $+x$ und

$$p_{III}=\frac{a}{p_1} \text{ nebst } p_{IV}=-\frac{rp_1+am}{mp_1+r}$$

bezüglich $-x$, wobei

$$p_1 p_{III}=p_{II}p_{IV}=a.$$

$$v_1^2-aw_1^2(=N_1),\quad \frac{-ac(v_1^2-aw_1^2)}{\rho_2^2}(=N_{II}),$$

$$\frac{-a(v_1^2-aw_1^2)}{\rho_3^2}(=N_{III}) \text{ und } \frac{c(v_1^2-aw_1^2)}{\rho_4^2}(=N_{IV})$$

sind die zugehörigen äquivalenten Nenner. Die Divisoren $\rho_2^2, \rho_3^2, \rho_4^2$ finden ihre Erklärung in dem auch hier geltenden Gesetze:

$$N_1 N_{II}=\frac{-4acn^2}{\rho_1^2} \text{ und } N_{III}N_{IV}=\frac{-4acn^2}{\rho_{III}^2}\ldots \text{XII}b.$$

§. 16.

Kommen in D die Primfactoren $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{c}$ singulär vor, und ist jener ein Theiler von a, dieser aber ein Theiler von c, so kann man jene zwei Primzahlen streichen und bloss den Nenner N_1 suchen und benützen, in welchem, der obigen Darstellung gemäss $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{c}$ nicht vorzukommen brauchen; dadurch wird die Zahl der Versuche viermal kleiner.

Wäre $v^2-aw^2=N_1$ in ganzen theilfremden Zahlen möglich, eine der drei andern äquivalenten Gleichungen mit den Zahlengliedern N_{II}, N_{III}, N_{IV} jedoch unmöglich, so wäre die erste Glei-

chung unbrauchbar; und wenn sich vier derartige Gleichungen. wie es die erste ist, nicht bilden lassen, so ist die Gleichung I unmöglich; doch darf man aus dem Bestehen jener vier Gleichungen auf die Möglichkeit von I nicht schliessen. [1]

Hätte man den Bruch in VIII durch μ^2 gehoben, so müsste in XII*b* die Stammzahl $-4acn^2$ durch μ^4 dividirt werden.

Wird die Lösung einer der äquivalenten Gleichungen dadurch erschwert, dass das Zahlenglied ein Product mehrerer Primzahlen ist, so zerlege man dieses Glied in zwei Factoren ($N = n_I n_{II}$), für welche $v_1^2 = aw_1^2 + n_1$ und $v_{II}^2 = aw_{II}^2 + n_{II}$ in Rationalzahlen möglich sind, bestimme aus den Auflösungen dieser Gleichungen die Unbekannten der Gleichung $v^2 = aw^2 + N$ mittelst der Formeln

$$w = v_1 w_{II} \mp v_{II} w_1 \text{ und } v = v_1 v_{II} \mp a w_1 w_{II}$$

und finde, wenn dies Brüche sein sollten, mittelst der p-Function ganze Zahlen für w und v oder ein Kriterium der Unmöglichkeit einer solchen Lösung.

Ist $-ac$ ein Quadrat, so gibt es für $x = \pm\sqrt{-\frac{c}{a}}$ nur zwei äquivalente Substitutionen.

§. 17.

Kommen in D quadratische Factoren vor, deren Product wir mit ν^2 bezeichnen, so dass $D = \nu^2 D_1$ ist, so lässt sich meistens eine p-Function finden, deren Nenner $v^2 - aw^2$ lediglich ein Theiler von $n_1 \nu D_1$ sein darf.

Um auf diese p-Function zu kommen, setze man in der Gleichung $K^2 = a\Delta^2 + D(\alpha^2 - a) \ldots$ (V im Eingangs erwähnten Hefte ex 1878) $\alpha = \nu$, $K = \nu k$, $\Delta = \nu d$ und dividire, wenn a und ν^2 keinen quadratischen Factor gemein haben, beiderseits durch ν^2; da wird

$$k^2 = ad^2 + D_1(\nu^2 - a) \ldots (1)$$

wo d und k die Unbekannten sind. Nach Bestimmung derselben

---

[1] Weil die Gleichungen mit den Zahlengliedern N_I und N_{III} zugleich möglich oder zugleich unmöglich sind, und weil für N_{II} und N_{IV} dasselbe gilt, so braucht man blos N_I und N_{II} eventuell N_I und N_{IV} nebst XII *b* in Betracht zu ziehen.

erhält man

$$\beta = \frac{\nu(\pm k + b)}{2a} = \nu\eta \text{ oder } \frac{\nu}{2}\eta.$$

Ist η ein reducirter Bruch, so muss sein Nenner ein Theiler von a und prim gegen ν sein; wären nämlich a und ν durch μ theilbar, so müssten b wegen $D = \nu^2 D_1$, und k wegen (1) es auch sein, und in dem obigen Ausdrucke für β bliebe, beim Abkürzen durch μ der Factor ν im Zähler intact. η kann auch Null sein.

Es wird also

$$y^2 = (\nu x + \nu\eta)^2 + (\gamma x - \delta)(n_1 x - m_1) \ldots (2),\ x = \frac{m_1}{n_1},\ y = \frac{\nu r_1}{n_1}$$

und

$$n_1 x = m_1 + \frac{2\nu r_1 p_1 + l}{p_1^2 - a};$$

weil hier $S = n_1^2 \nu^2 D_1$ ist, so muss $l = \nu l_1$ sein, somit

$$n_1 x = m_1 + \nu \frac{2 r_1 p_1 + l_1}{p_1^2 - a}.$$

Hier ist die reducirte Stz. $S_1 = n_1^2 \nu D_1$ und, wie sogleich bewiesen wird, ν prim gegen n_1, daher nach §. 8 $n_1 \nu D_1$ ein Vielfaches aller brauchbaren Werthe von $v^2 - aw^2$.

Die Zahlen ν und n_1 können desshalb als theilfremd angesehen werden, weil sonst ihr gemeinschaftliches Mass μ wegen der Determinante $\nu^2 D_1$ des auf die Form I gebrachten rechten Flügels in (2) auch ein Mass von m_1 sein müsste und daselbst im Binome $n_1 x - m_1$ herausgehoben werden könnte.

Wäre aber $a = \pi^2 a_1$ und λ das grösste gemeinschaftliche Mass von π und ν, so ist $\alpha = \frac{\pi\nu}{\lambda}$ zu setzen und die obige Gleichung V durch $(\pi\nu)^2$ zu kürzen; in der transformirten Gleichung II wird ein Werth von x ein Bruch sein, dessen Nenner durch π oder $\frac{\pi}{2}$ theilbar ist, und die aus diesem Bruche gebildete p-Function wird im Zähler den gemeinschaftlichen Factor ν haben und durch π^2 oder $\left(\frac{\pi}{2}\right)^2$ gekürzt werden können.

Diese Transformationen können das Auffinden eines Kennzeichens für die Unmöglichkeit der Lösung in ganzen Zahlen

erleichtern, weil dadurch die Menge der Factoren von S in der reducirten Stammzahl S_1 vermindert wird.[1]

§. 18.

I. Berechnung ganzzahliger Werthe von p_1.

A. Lässt sich in der Formel $\alpha = -np+\alpha_1$, zu welcher laut IV die Formel $\beta = mp+\beta_1$ gehört, eine solche ganze Zahl für p ersehen, dass $a-\alpha^2$ eine Primzahl wird, so ist die Gleichung I gelöst, sobald man sie auf die Form II gebracht hat. Dasselbe findet statt, wenn $a-\alpha^2$ das Doppelte einer Primzahl ist und dabei b nebst βc gerade Zahlen sind.

1. Exempel:

$$y^2 = 61x^2+111x-101 = (7x+8)^2+(3x+11)(4x-15),$$

$$x = -\frac{11}{3}, \ \alpha = 3p+7, \ \beta = 11p+8;$$

für $p = -5$ wird

$$\alpha = -8, \ \beta = -47, \ 61-64 = -3$$

und

$$y^2 = (8x+47)^2-(3x+11)(x+210); \ x = -210, \ y = 1633.$$

2. Exempel.

$$y^2 = 67x^2-290x+244 = (12x-17)^2-(7x-5)(11x-9),$$

$$x = \frac{5}{7}, \ \alpha = -7p+12, \ \beta = 5p-17;$$

für $p = 3$

$$\text{wird } \alpha = -9, \ \beta = -2, \ 67-81 = -14$$

und

$$y^2 = (9x+2)^2-2(7x-5)(x+24), \ x = -24, \ y = 214.$$

B. Noch der Formel

$$nx = m+\frac{2rp_1+(2am+bn)}{p_1^2-a} \ldots \text{VIII}$$

Nach Ausscheidung der unzulässigen Divisoren von D (§. 8) sind alle andern mit n zu multipliciren, diese Producte, wenn sie a nicht übersteigen, mit beiden, sonst aber nur mit dem positiven Vorzeichen dem Nenner p_1^2-a gleichzusetzen und mit den sich aus diesen Gleichungen für p_1 ergebenden ganzen Zahlen die Werthe von x nach VIII zu berechnen.

---

[1] Die bisherigen Sätze haben auch dann Geltung, wenn a negativ oder ein Quadrat ist.

3. **Exempel:**

$$y^2 = 156x^2+447x+127 = (9x+19)^2+3(5x-6)(5x+13),$$
$$D = 3.7.5741 \quad x = \frac{6}{5},\ y = \frac{149}{5},\ 5x = 6+\frac{298p+4107}{p^2-156}$$
$$N = -35,\ p = 11,\ x = -41,\ y = 494.$$

C. **Nach der Formel**

$$nx = m+h\frac{dp+f}{p^2-a}\ldots[1]$$

in §. 8.

Ist h_1 das grösste gemeinschaftliche Mass von n und $h\ (=h_1\rho)$, so sind alle zulässigen Factoren von $\frac{D}{\rho}$ mit n zu multipliciren und hierauf wie in *B* zu verfahren.

4. **Exempel:**

$$23z^2-41xz-44z-17x^2+36x+79 = 0,$$

für $z = \frac{y+41x+44}{46}$ wird

$$y^2 = 3245x^2+296x-5332,\ D = 16.9.7^2.23.61,$$
$$K^2 = 3245\Delta^2+D(\alpha^2-3245),$$

für $\alpha = 57$ ist 4 der Rest; setzt man der kürzeren Rechnung wegen $K = 3.7.8k$, $\Delta = 168d$ und dividirt durch 168^2, so kömmt

$k^2 = 3245d^2+9821$; $\Delta_1^2 = 3245\beta_1^2+9821\ (\alpha_1^2-3245)$; $\alpha_1 = 57$ und $\Delta_1^2 = 3245\beta_1^2+39284$; für $\Delta_1 = 3245z+r$ wird

$$\beta_1^2 = 3245z^2+2rz-12+\frac{r^2-344}{3245},\ r = 302,\ 347,\ 1128,\ 1468$$

$B = 28,\ 37,\ 392,\ 664$; für die ersten zwei Werthe von r und für $z = 0$ wird $\beta_1 = 4$ beziehungsweise 5, also

$$k^2 = (57d+5)^2-2(2d-31)(d+158);$$

somit

$$d = -158,\ k = -9001,\ K = -1512168,\ \beta = \frac{K+\alpha b}{2a} = -\frac{1152}{5}$$

und

$$25y^2 = (285x-1152)^2+4(5x+33191)(5x-11);$$

$$x = \frac{11}{5},\ y = -\frac{525}{5},\ 5x = 11+210\frac{-5p+347}{p^2-3245},\ S = 25\,D.$$

Hier ist $h_1 = 5$, $\rho = 42$, $\frac{D}{\rho} = 8.3.7^2.23.61$; da 3245 ein Nichtrest von 3 und 8 ist, so sind diese zwei Divisoren und im Hinblick auf den äquivalenten Nenner (§. 13, XIIa) auch 2 wegzulassen, hierauf sämmtliche Factoren der Zahl $7^2.23.61$ wie auch die Vierfachen derselben mit 5 zu multipliciren und dem Nenner gleich zu setzen. Da findet man

$$\begin{array}{rrrr} p = & 5, & 45, & -65 \\ x = & -2, & -2, & 31 \\ y = & 84, & & 1767 \\ z = & 1 & & 67 \end{array}$$

D. Nach der Formel

$$nx = m + \frac{dp_1 + f}{p_1^2 - a_1} \ldots [2] \text{ in §. 9. } S_{,,} = \frac{n^2 D}{\mu^4} = -a_1 d^2 + f^2.$$

Die Formel [2] entstand aus VIII durch Abkürzung des dortigen Bruches mit μ^2, wobei n durch μ oder $\frac{\mu}{2}$ theilbar sein muss. Bezeichnen wir jeden der Quotienten $\frac{n}{\mu}$ und $\frac{2n}{\mu}$ mit ν, so sind alle zulässigen Divisoren von $\frac{S_{,,}}{\nu^2}$ mit ν zu multipliciren und dem Nenner $p_1^2 - a$ gleichzustellen.

5. Exempel:

$$y^2 = 639x^2 - 15x - 615 = (3x+20)^2 + 5(21x-29)(6x+7),$$

$$D = 5.9.7^2.23.31,\ x = \frac{29}{21},\ y = \frac{507}{11},$$

$$21x = 29 + \frac{1014p + 36747}{p^2 - 639};$$

für $p = 3p_1$ wird

$$21x = 29 + \frac{338p_1 + 4083}{p_1^2 - 71},\ S_{,,} = 5.7^4.23.31;$$

von den Divisoren der Zahl $\frac{S_{,,}}{7^2}$ ist bloss -1 zu brauchen; also

$$p_1^2 - 71 = -7,\ p_1 = -8,\ x = -8,\ y = 201.$$

E. Nach der Formel

$$nx = m + h\frac{d_1 p_1 + f_1}{p_1^2 - a_1},\ S_{,,} = \frac{n^2 D}{h\mu^4} = h(-ad_1^2 + f_1^2).$$

Ist h_1 das grösste gemeinsch. Mass von h und ν, welches letztere in der obigen Bedeutung (D) zu verstehen ist, so hat man nach §. 8 sämmtliche zulässigen Divisoren von $\left(\frac{n^2 D}{\mu^4 \nu^2} : \frac{h}{h_1}\right)$ das ist von $\frac{h_1 S^1{}_{\prime\prime}}{\nu^2}$ mit ν zu multipliciren u. s. w.

6. Exempel:

$$y^2 = 126x^2 + 528x - 264 = (9x+10)^2 + (15x-14)(3x+26),$$

$$D = 64.9.5.11.13,\ x = \frac{14}{15},\ y = \frac{276}{15},$$

$$15x = 14 + 24\,\frac{23p+477}{p^2-126};$$

für $p = 3p_1$ wird

$$15x = 14 + 8\,\frac{23p_1+159}{p_1^2-14},\ S^1{}_{\prime\prime} = 8.5^2.11.13;$$

unter den Divisoren von $\frac{1.S^1{}_{\prime\prime}}{5^2}$ findet man als passend —2 und 55, daher

$$\begin{aligned} N &= -10, & 275 \\ p_1 &= 2, & 17 \\ x &= -10, & 2 \\ y &= 84, & 36. \end{aligned}$$

F. Nach der Formel

$$\mu n x = \mu m + \frac{2rp_1+f}{p_1^2-a_1},\quad S^1 = \frac{n^2 D}{\mu^2} = -\,4a_1 r^2 + f^2 \ldots [4] \text{ in §. 11.}$$

7. Exempel:

$$y^2 = 540x^2 - 78x - 110 = (22x+3)^2 + 7(4x-17)(2x+1),$$

$$D = 4.9.7.967,\ x = -\frac{1}{2}\ y = -\frac{16}{2},\ \text{und}$$

$$2x = -1 + 4\,\frac{-8p-309}{p^2-540};$$

multiplicirt man beide Seiten mit 3 und hebt den Bruch durch 36, so wird

$$6x = -3 + \frac{-16p_1-103}{p_1^2-15},\ S^1 = \frac{4D}{16.9} = 7.967,\ N = 1,$$

$$p_1 = -4,\ x = -7,\ y = 164.$$

§. 19.

II. Berechnung gebrochener Zahlen für p_1 durch Kettenbrüche.

Kömmt für p_1 eine ganze Zahl nicht vor, so suche man dafür einen Bruch $\frac{v}{w}$, und verwandle zu diesem Ende $\sqrt{a}$ in einen Kettenbruch, was am schnellsten nach Tenner's Methode geschieht, die im nächsten Exempel dargestellt ist. Findet man unter den Nennern der vollständigen Quotienten (in der VI. Verticalreihe) die Zahl n oder ein Vielfaches, etwa das $g$fache von n und ist g ein Theiler von D, so setze man die diesen Nennern entsprechenden Näherungsbrüche, welche Auflösungen von $v^2-aw^2=\pm n$ beziehungsweise $=\pm gn$ sind, für p_1 $(=\frac{v}{w})$ in die Formel VIII, oder die Werthe von v und w in X ein. Kämen jedoch in der VI. Colonne weder n noch ng, wohl aber die Factoren von n $(=kl\ldots)$ vor, so berechne man aus den diesen Factoren entsprechenden Nährungsbrüchen die Auflösungen der Gleichung $v^2-aw^2=\pm kl\ldots$, und mache mit $\pm\frac{v}{w}$ den Versuch.

8. Exempel:

$$y^2=199x^2+97x-20=(7x+8)^2+3(5x-4)(10x+7),$$

$$D=3.8443,\ x=-\frac{7}{10},\ y=\frac{31}{10},\ 10x=-7+2\frac{31p-908}{p^2-199};$$

I	II	III	IV	V	VI
14	×	14=	199	—	3
9	1	13	169	30	10
2	7	7	49	150	15
1	6	8	64	135	9
2	4	10	100	99	11

u. s. f.

$$\frac{14+14}{3}=9\tfrac{1}{3},\ 14-1=13$$

$$\frac{14+13}{10}=2\tfrac{7}{10},\ 14-7=7$$

$$\frac{14+7}{15}=1\tfrac{6}{15},\ 14-6=8$$

In der I. Verticalreihe stehen unter 14 die Nenner der Kette und unter VI die Nenner $\mathfrak{N}$ der vollständigen Quotienten, welche Zahlenglieder der Gleichungen $v^2=aw^2\mp\mathfrak{N}$ sind, wo das Zeichen — für die an den ungeraden und + für die an den geraden Stellen vorkommenden Nenner zu nehmen ist.

$$\begin{array}{cccccl} 14 & 9 & 2 & 1 & 2 & \ldots\text{die Nenner des Kettenbruches;} \\ \frac{14}{1} & \frac{127}{9} & \frac{268}{19} & \frac{395}{28} & \frac{1058}{75} & \ldots\text{die Näherungsbrüche;} \end{array}$$

die Bruchglieder des zweiten sind die Auflösung der Gleichung $v^2 = 199w^2 + 10$; für $p = \frac{127}{9}$ wird $x = -763$ und nach IX in §. 5 ist $y = \frac{127}{9}(-763 + \frac{7}{10}) - \frac{31}{10} = -10760$.

9. Exempel:

$$y^2 = 124x^2 + 37x + 7 = \frac{1}{16}[(20x - 13)^2 + (396x - 19)(4x + 3)]$$

$$D = -3.701,\ x = -\frac{3}{4},\ y = -\frac{28}{4},\ 4x = -3 + 4\frac{-14p - 149}{p^2 - 124},$$

$S = 16D$; unter VI steht an der fünften Stelle 12, ein Factor von S, der fünfte Näherungsbruch $p = -\frac{412}{37}$ macht $x = -787$, $y = 8762$.

I	124	IV
11	. . .	3
7	. . .	8
2	. . .	11
1	. . .	9
1	. . .	12

10. Exempel:

$$y^2 = 46x^2 - 417x - 324 = (26x + 14)^2 - 5(14x + 13)(9x + 8);$$

$$D = 9.5.5189,\ x = -\frac{13}{14},\ y = -\frac{142}{14},$$

$$14x = -13 + 2\frac{-142p - 3517}{p^2 - 46},\ S_{,} = 2.49D;$$

aus dem dritten und sechsten Näherungsbruche findet man die Auflösung der Gleichung $v^2 = 46w^2 - 14$, nämlich $w = 3$, $v = 20$; für $p = \frac{20}{3}$ wird $x = 409$, $y = -2743$.

1	46	VI
6	. . .	10
1		3
3	. . .	7
1		6
1	. . .	5
2		2

Oder: $x = -\frac{8}{9}$, $y = -\frac{82}{9}$, $9x = -8 + \frac{-164p - 4489}{p^2 - 46}$;

der zweite Näherungsbruch ist $\frac{7}{1}$, er löst die Gleichung

$$v_1^2 - 46w_1^2 = 3,$$

also entspricht der Gleichung

$$v^2 - 46w^2 = 9,\ w = 14,\ v = 95;$$

für $p = \frac{95}{14}$ wird $x = -13556$, $y = 91972$.

§. 20.

Ist $a = \mu^2 a_1$ und der Bruch in VIII durch μ^2 gehoben; so hat man $\sqrt{a_1}$ in einen Kettenbruch zu entwickeln und diesen mit Rücksicht auf $S_{,,}$ zu benützen.

11. Exempel:

$$y^2 = 351x^2 + 358x - 697 = (27x+43)^2 - 2(7x+19)(27x+67),$$

$$D = 64.17293,\ x = -\frac{67}{27},\ y = -\frac{648}{27},$$

$$27x = -67 + 216\frac{-6p - 173}{p^2 - 351},\ S_1 = \frac{27D}{8};$$

I	351	VI
18	. . .	27

$p = 18$ entspricht nicht; ebenso wenig der eilfte Näherungsbruch (an der eilften Stelle in VI steht auch 27).

Für $p = 3p_1$ wird $27x = -67 + 24\frac{-18p_1 - 173}{p_1^2 - 39}$;

$S'_{,,} = 3.8.17293$,

I	39	VI
6	. . .	3
4	. . .	1
12	. . .	3
4	. . .	1

für $p_1 = -\frac{306}{49} \ldots + \frac{306}{49}$ (der dritte Näherungsbruch) wird

$x = 43103 \qquad 203039$

$y = 807544 \qquad 3803944 = \frac{3.306}{49}(203039 + \frac{67}{27}) + \frac{648}{27}$

nach IX in §. 5.

§. 21.

Ist $x = \frac{m}{n}$ und kommen in der VI. Spalte weder n, noch ein Multiplum, noch die Factoren von n vor, so suche man für x einen Bruch, dessen Nenner auf eine dieser Arten in der VI. Reihe repräsentirt ist.

Nach IV ist $\alpha = -np + \alpha_1$, $\beta = mp + \beta_1$ und nach VI:

$$x = \frac{(\beta^2 - c):m}{(\alpha^2 - a):n} = \frac{mp^2 + 2\beta_1 p + \delta}{np^2 - 2\alpha_1 p + \gamma};$$

lässt man hier p die ersten Glieder der natürlichen Zahlenreihe, eventuell auch die der harmonischen Reihe (Schluss des §. 2) mit beiden Vorzeichen durchlaufen, so kommt man häufig auf einen solchen Werth von

$$x(= \frac{fm_1}{fn_1} = \frac{m_1}{n_1}),$$

dass der Nenner n_1 in einer der oben bezeichneten Weisen in der VI. Colonne vertreten ist.

12. Exempel:

$y^2 = 294x^2 + 371x + 120 = 25 + (14x + 5)(21x + 19)$,

$D = -49.71, \quad x = -\frac{5}{14}, \quad \alpha = -14p, \quad \beta = -5p + 5,$

$x = -\frac{5p^2 - 10p - 19}{14p^2 - 21};$

I	294	VI
17	. . .	5
6	. . .	25

für $p = -2$ wird

$$x = -\frac{21}{35} = -\frac{3}{5}, \quad \alpha = 28, \quad \beta = 15 \text{ und}$$

$$y = \frac{-3.28+5.15}{5} = -\frac{9}{5}; \text{ somit } 5x = -3 + \frac{-18p_1+91}{p_1^2-294}$$

für $p_1 = 17$ (der erste Näherungsbruch) wird $x = 8$, $y = 148$.

$$\text{Oder: } x = -\frac{5}{14}, \ y = \frac{70}{14}, \quad 14x = -5 + 14\frac{10p+161}{p^2-294} =$$

$$-5 + 2\frac{10p_1+23}{p_1^2-6}, \ S'_{''} = -2.71$$

$$p_1 = -\frac{22}{9} \text{ (der dritte Näherungsbruch)}$$

I	6	VI
2	. . .	2
2	. . .	1
4	. . .	2

aus der zweiten Periode) macht $x = 8$.

13. Exempel:

$$y^2 = 637x^2+575 = (25x+5)^2+2(3x-55)(2x-5),$$

$$D = -4.5^2.7^2.13.23, \quad x = \frac{55}{3}, \ \alpha = -3p+25, \ \beta = 55p+5,$$

$$x = \frac{55p^2+10p-10}{3p^2-50p-4}, \ p = -\frac{1}{3}, \ x = -\frac{65}{117} = -\frac{5}{9}$$

$$\alpha = 26, \ \beta = -\frac{40}{3}, \ y = -\frac{250}{9} \text{ und}$$

$$9x = -5+10\frac{-50p_1-637}{p_1^2-637};$$

I	637	VI
25	. . .	12
4	. . .	9
5	. . .	17

für $p_1 = -\frac{101}{4}$ (der zweite Näherungsbruch) wird $x = 1235$, $y = 31170$.

§. 22.

Wenn $a = \mu^2 a_1$, $x = \frac{m}{n}$ und n prim gegen μ ist, in Folge dessen der Bruch in VIII durch μ^2 nicht gehoben werden kann (§. 9), so lässt sich die Theilbarkeit dadurch herbeiführen, dass man die Congruenz $-np+\alpha_1 \equiv 0 \pmod{\mu}$ nach p auflöst, hierauf $\alpha = -np+\alpha_1$ möglichst nahe an $\sqrt{a}$ bestimmt, desgleichen $\beta = mp+\beta_1$, die Differenz $(\alpha x+\beta)^2-(ax^2+bx+c)$ durch $nx-m$ dividirt und aus dem Quotienten die neue p-Function bildet.

Im letzten Exempel ist $637 = 7^2.13, x = \frac{5}{2}$, $\alpha = -2p+25$, $\beta = 5p+5$; also $-2p+25 \equiv 0 \pmod 7$, daraus $p = 7q+2$, $\alpha = -14q+21$, $\beta = 35q+15$, für $q=0$ wird $\alpha=21$, $\beta=15$, $(21x+15)^2-(637x^2+575) = -14(14x^2-45x+25)$; dividirt man dieses Trinom durch $2x-5$, so ist $7x-5$ der Quotus,

$$x = \frac{5}{7},\ y = \frac{210}{7} \text{ und } 7x = 5+10\frac{42p+637}{p^2-637} =$$

$$5+10\frac{6p_1+13}{p_1^2-13},\ S_{,,} = -10.13.23$$

I	13	VI
3	. . .	4
1	. . .	3
1	. . .	3
1		4
1	. . .	1

für $p_1 = \frac{18}{5}$ (der fünfte Näherungsbruch) wird $x = -1235$.

§. 23.

III. Berechnung gebrochener Zahlen für p_1 mittelst Gleichungen.

Führt auch der Kettenbruch nicht zum Ziele, was bei Anwendung der bisher gebotenen Mittel (darunter §. 21) gemeiniglich nur dann eintritt, wenn $a-1$ ein Quadrat, oder wenn die Lösung der Gleichung I in ganzen Zahlen unmöglich ist, so muss man zur Aufstellung von Gleichungen schreiten, welche die Form $t^2 = aw^2+N\ldots(1)$ haben und in ganzen, theilfremden Zahlen auflöslich sein sollen. Wäre $a = \mu^2 a_1$ und der Bruch in VIII durch μ^2 gehoben worden, so sind Gleichungen von der Form $t^2 = a_1 w^2+N^1$ zu construiren.

Für N und N^1 dürfen versuchsweise nur jene Factoren von S respective $S_{,,}$ in steigender Ordnung gesetzt werden, welche nach den in §. 18 angegebenen Regeln gebildet sind. Auch darf für N keine unter $\sqrt{a}$ liegende Zahl genommen werden, welche unter den Nenner der vollständigen Quotienten (VI. Verticalreihe, §. 19) fehlt, weil sonst (1) in relativen Primzahlen unmöglich wäre. Dasselbe gilt für N^1 bezüglich $\sqrt{a_1}$.

Jede in dieser Rechnung vorkommende unbestimmte Gleichung des zweiten Grades ist hinsichtlich ihrer Möglichkeit in

ganzen Zahlen der Probe auf die quadratischen Achterreste ihrer Seiten zu unterziehen, und bei Gleichungen von der Form I ist im vorhinein zu untersuchen, ob das Zahlenglied ein quadratischer Rest des grössten gemeinschaftlichen Masses der zwei andern Coëfficienten ist.

Ist in I b von Null verschieden und $v^2 = aw^2 + N \ldots (1)$ in relativen Primzahlen möglich, so muss $v^2 = aw^2 + \frac{S}{N}$ es auch sein (§. 14); ist aber $b = 0$ und (1) möglich, so müssen noch drei ähnliche Gleichungen in relativen Primzahlen auflöslich sein, weil sonst (1) unbrauchbar wäre (§. 16).

Die Auflösung der Gleichung (1) kann im Möglichkeitsfalle auf zweierlei Art erfolgen.

1. Für $v = az + r$ wird

$$w^2 = az^2 + 2rz + \frac{r^2 - N}{a};$$

von den 2μ incongruenten Wurzeln der Congruenz $r^2 \equiv N \pmod{a}$ setze man die ersten μ Wurzeln für r in die letzte Gleichung ein, wodurch ein System von μ unbestimmten quadratischen Gleichungen entsteht. Für jede der letzteren finde man mittelst der Achterreste, welche von den Formen $8n + (1, 3, 2, 4, 0)$ die Unbekannte z haben kann, und ermittle hierauf durch Versuche eine solche Zahl für z, welche einer dieser Gleichungen Genüge leistet. Dabei versuche man für z nur solche Zahlen, von denen das bekannte Glied ein quadratischer Rest ist, und meide Substitutionen, bei denen eine Primzahl in zwei Gliedern potenzirt im dritten aber singulär vorkäme.

2. Man berechne aus der unbestimmten Gleichung

$$\Delta^2 = a\beta^2 + N(\alpha^2 - a) \ldots \mathrm{IV}_1 \text{ ex } 1878$$

für einen beliebigen Werth von α jenen von β mittelst des Satzes $\Delta = az + r$ auf die eben angegebene Weise, bringe hierauf die Gleichung (1) auf die Form II, und benütze, falls es noch nöthig wäre, eine p-Function.

Ist die Gleichung I, in der b auch Null sein kann, in ganzen Zahlen möglich, so entsprechen jedem ganzzahligen α unzählige ebenso beschaffene β (wegen III), und ist $a - \alpha^2$ eine Primzahl und ein ganzzahliges β gefunden, so liefert die Form II für x

wenigstens Eine ganze Zahl. Um aber für β eine ganze Zahl zu finden, ist es rathsam, die Gleichung

$$K^2 = a\Delta^2 + D(\alpha^2 - a) \ldots \text{V ex 1878}$$

beziehungsweise die obige unter IV_1 nicht auf Grund willkürlicher Annahmen mittelst Division ihrer Glieder durch Quadrate abzukürzen. Würde trotzdem eine dieser zwei Gleichungen in ganzen Zahlen unmöglich, so ist auch I unauflöslich. Dieser Vorgang wird mühsam und abschreckend, wenn der Werth von z weitab vom Ausgangspunkte der Versuche liegt, daher man letztere nicht ausdehne, sondern lieber mit Verzicht auf die Primzahl für α eine andere, etwa solche Zahl setze, für welche $\alpha^2 - a$ eine der ersten in der VI. Verticalreihe stehenden Zahlen oder ein Multiplum einer solchen wird (§. 19).

Lässt sich ein Werth von β nicht leicht finden, so bediene man sich, wenn b nicht Null und c nicht gross ist, der Gleichung

$$L^2 = c\Delta^2 + D(\beta^2 - c) \ldots \text{VI ex 1878}$$

und setze hier für β nur Theiler von c. Hat man L bestimmt, so wird z nach der Formel

$$\alpha = \frac{\pm L + b\beta}{2c}$$

berechnet. Ist $b = 0$, so hat man die einfachere Formel

$$\Delta^2 = c\alpha^2 + a(\beta^2 - c) \ldots \text{IV}_{,,} \text{ ex 1878}$$

zu benützen und für β Divisoren von c zu nehmen.

Endlich kann man versuchen, die Gleichungen V respective IV_I ex 1878 auf die im letzten Absatze des §. 16 angegebene Weise in Rationalzahlen zu lösen.

Von den die Gleichung (1) befriedigenden Zahlen probire man nicht nur Ein Paar in der Formel VIII oder X, sondern man versuche einige innerhalb der ersten Periode liegenden Werthe von w und v, ehe man weiter geht.

Die hier angegebenen Methoden führen überraschend schnell zur Auflösung der Gleichungen oder zu einem Kennzeichen der Unmöglichkeit einer Lösung in ganzen Zahlen.

§. 24.

14. Exempel:

$$y^2 = 194x^2+63x+479 = (5x-21)^2+(13x+2)(13x+19),$$

$$D = -5.73547 \quad x = -\frac{2}{13}, \; y = -\frac{283}{13},$$

$$13x = -2+\frac{-566p+43}{p^2-194};$$

I	194	VI
13		25
1	. . .	2
12		25
1	. . .	1

streicht man nach §. 14 den grösseren Factor in D, so sind ± 65 die allein möglichen Zahlenglieder; also

$$v^2 = 194w^2+65 = (14w+1)^2-2(w-2)(w+16)$$

und $v = 29$, respective 223;

diese Zahlen entsprechen nicht. Also

$$v^2 = 194w^2-65 = (14w+1)^2-2(w+3)(w+11), \; v = 41$$

beziehungsweise 153; für $p = -\frac{41}{3}$ oder $\frac{153}{11}$ wird

$x = -83$ oder 1121, $y = 1154$ respective 15616.

Nach §. 21 ist für

$$x = -\frac{2}{13} \quad \alpha = -13p+5, \; \beta = -2p-21,$$

$$x = -\frac{2p^2+42p-19}{13p^2-10p-13};$$

für $p = +1$ ist

$$x = \frac{5}{2}, \; \alpha = -8, \; \beta = -23, \; y = \frac{86}{2}, \; 2x = 5+2\frac{86p+1033}{p^2-194},$$

$$S_1 = -2D, \; p = -14 \text{ und } 14, \; x = -83, \text{ respective } 1121.$$

Oder:

$$K^2 = 194\Delta^2-D(\alpha^2-194), \; \alpha = 14, \; K^2 = 194\Delta^2-735470,$$

$$K = 194z+r, \; \Delta^2 = 194z^2+176z+3831, \; z = 11, \; \Delta = 171,$$

$$K = 2222, \; \beta = 8, \; y^2 = (14x+8)^2-(2x-5)(x+83).$$

15. **Exempel:**

$$y^2 = 290x^2+199x-123 = (15x+9)^2+(5x-12)(13x+17)$$
$$D = 11.73.227.$$

In der VI. Reihe stehen lauter Einser.

$$x=\frac{12}{5},\ y=\frac{225}{5},\ \text{also}\ 5x = 12+5\frac{90p+1591}{p^2-290},\ S_1 = 5D,$$
$$v^2 = 290w^2-4015 = (17w+7)^2+(w+16)(w-254);$$
$$v = 265,\ \text{respective}\ 4325;$$

für $p = -\frac{265}{16}, \frac{4325}{254}$ wird

$$x = -4\ \text{respective}\ -50188,\ y = 61,\ \text{respective}$$
$$\frac{4325}{254}(-50188-\frac{12}{5})-\frac{225}{5} = -854665.$$

Die Gleichung

$$v^2 = 290w^2+4015 = (17w+16)^2+(w-7)(w-537)$$

führt auf $p = \frac{135}{7}$, $x = 43$, $y = 738$. Die äquivalenten Gleichungen $v^2 = 290w^2 \pm 5.227$ leisten dasselbe.

§. 25.

IV. Gleichungen, die in gebrochenen, nicht aber in ganzen Zahlen möglich sind, nebst den betreffenden Kriterien.

1. **Exempel:**

$$y^2 = \underset{1}{113}x^2+\underset{4}{460}x+\underset{6}{22};$$

die Achterreste der Constanten sind 1, 4, 6; für

$$x = 8n \pm (1,\ 3,\ 2,\ 4,\ 0)$$

lässt die rechte Seite der Gleichung beziehungsweise die Achterreste ± 3, ± 2, welche Zahlen quadratische Nichtreste von 8 sind; folglich kann x keine ganze Zahl sein.

2. **Exempel:**

$$y^2 = 18x^2+21x-13;$$

der rechtsseitige Dreierrest ist -1, ein Nichtrest von 3.

3. Exempel:

$$y^2 = 79x^2+24x+2,\ D = -56,\ K^2 = 79\Delta^2-56(\alpha^2-79),$$

für $\alpha = 9$ wird das Zahlenglied -112; da 79 ein Nichtrest von 4 ist, so muss durch 16 dividirt werden; also $K_1^2 = 79\Delta_1^2-7$, in ganzen Zahlen unmöglich; somit existirt hier kein ganzzahliges β und nach §. 23, Absatz 2, auch keine ganze Zahl für x.

4. Exempel:

$$x^2 = 101x^2+19 = (x+5^2)+2(10x-3)(5x+1);$$

$$5x = -1+2\,\frac{24p-101}{p^2-101},\ S_1 = -2.19.101.5^2;$$

streicht man 19 und 101 nach §. 16, so bleibt für das Zahlenglied N bloss 10, womit sich keine in ganzen Zahlen mögliche Gleichung bilden lässt.

5. Exempel

$$y^2 = 170x^2+134x+69 = (11x+8)^2+(7x-5)(7x-1),$$

$$D = -4.13.557,\ x = \frac{1}{7},\ y = \frac{67}{7},\ 7x = 1+2\,\frac{67p+639}{p^2-170},$$

$$S_1 = -2.13.557.7^2;$$

nach Wegfall von 557 hat man die Gleichungen

$$v^2 = 170w^2\mp7(1,\ 2,\ 13,\ 26),$$

welche insgesammt unmöglich sind, weil 7 ein Nichtrest, jede in den Klammern stehende Zahl aber ein Rest von 17 ist.

6. Exempel:

$$y^2 = 145x^2+20x-19 = (10x+1)^2+5(3x+2)(3x-2);$$

$$3x = 2+2\,\frac{23p+320}{p^2-145},\ S_1 = 3^2.2.5(571);$$

streift man den eingeklammerten Factor ab, so können in Betracht kommen: $v^2 = 145w^2 \mp 15$, in rationalen Zahlen unmöglich; und $v^2 = 145w^2\mp30$ der 8-Reste wegen in ganzen Zahlen unmöglich.

7. Exempel:

$$y^2 = 79x^2-14 = (3x+2)^2+2(7x+3)(5x-3),$$

$$5x = 3+2\,\frac{19p+237}{p^2-79},\ S_1 = 5^2.4.(7.79)$$

löscht man 7 und 79, so bleibt

$$v^2 = 79w^2+10,\ \Delta^2 = 79\beta^2+10(\alpha^2-79),\ \alpha = 9$$

und durch 4 dividiren: $\Delta_1^2 = 79\beta_1^2+5$ in ganzen Zahlen unmöglich.

8. Exempel:

$$y^2 = 79x^2+7.2399 = (10x+53)^2-(3x+184)(7x-76);$$

$$7x = 76+2\frac{1131p+6004}{p^2-79}\ S_1 = -2.7^3(79.2399);$$

hier kommen in Betracht:

$$r^2 = 79w^2\mp 7(1,\ 2,\ 7,\ 14);\ N = -7$$

ist wegen der VI. Verticalreihe und $N = -14$ laut 7. Exempels unbrauchbar;

$$r^2 = 79w^2+49,\ w = 0,\ v = 7,\ w = 14\frac{p_1}{p_1^2-79},\ S_1 = -14(79);$$

hier soll N ein 7faches sein; $N = -7$ und -14 sind aber unzulässig; endlich

$$r^2 = 79w^2+98 = 81w^2-2(w^2-49),\ w = 7,\ r = 63,$$

$$w = 7+14\frac{9p_{,,}+79}{p_{,,}^2-79},\ S_1 = -4.7.(79),$$

auch hier sollte N den Factor 7 enthalten, was unmöglich ist.

9. Exempel:

$$y^2 = 79x^2+219x+129 = (11x+8)^2-(6x+5)(7x-13),$$

$$D = 3.2399,\ x = \frac{13}{7},\ y = \frac{199}{7},\ 7x = 13+\frac{398p+3587}{p^2-79},$$

$$S = 3.\ 7^2.(2399);$$

die Auflösungen der Gleichung $v^2 = 79w^2+21$ entsprechen nicht; die äquivalente Gleichung $v^2 = 79w^2+7.2399$ ist laut 8. Exempels unmöglich, daher ist I in ganzen Zahlen nicht zu lösen.

10. Exempel:

$$y^2 = 79x^2+3.2399,\ \Delta^2 = 79\beta^2+3.2399(\alpha^2-79),\ \alpha = 9,$$

$$\Delta^2 = 79\beta^2+6.2399,\ 6.2399 = -6.-2399,\ \text{also}$$

$$\Delta_1^2 = 79\beta_1^2-6\ \text{und}\ \beta_1 = \frac{1}{3},\ \Delta_1 = \frac{5}{3};$$

ferner

$$\Delta_{,,}^2 = 79\beta_{,,}^2 - 2399 \text{ und } \beta_{,,} = 15,\ \Delta_{,,} = 124,$$

somit nach dem letzten Absatz in §. 16

$$\beta = \frac{49}{3},\ \Delta = \frac{565}{3} \text{ und } 3\beta = 49 + 2\,\frac{565p + 3871}{p^2 - 79},$$

$$S_1 = -4.3^3(79.2399);$$

in den Gleichungen $v^2 = 79w^2 \mp 3\,(1,\ 2,\ 3,\ 6)$ sind die Zahlenglieder 3 und 6 wegen der VI. Verticalreihe unzulässig; 9 und 18 führen zu Auflösungen in relativ zusammengesetzten Zahlen; folglich gibt es für β und x keine ganzen Zahlen (8. Absatz im §. 23).

11. Exempel:

$$y^2 = 386x^2 + 538x + 193 = (10x+9)^2 + 2(11x+7)(13x+8),$$

$$D = -4.2137,\ 11x = -7 + 2\,\frac{29p + 257}{p^2 - 386},$$

$$S_1 = -2.11^2(2137);$$

da $v^2 = 386w^2 \mp 22$ in rationalen Zahlen unmöglich sind, so gibt es keine ganzen Zahlen für x.

12. Exempel:

$$y^2 = 291x^2 + 115x + 461 = (14x-11)^2 + (5x+17)\,(19x+20);$$

$$D = -17^2.1811,\ 5x = -17 + \frac{-586p - 9319}{p^2 - 291},$$

$$S = -5^2.17^2(1811);$$

für $N = 85$ und -85.1811 findet man unpassende Werthe für p, und für $N = -5.17^2$ eine unmögliche Gleichung.

Nun bilde man nach §. 17 eine p-Function, deren Nenner den Factor 17^2 nicht enthalten darf.

$K^2 = 291\Delta^2 - 17^2.1811(\alpha^2 - 291)$, für $\alpha = 17$, $K = 17k$, $\Delta = 17d$ wird $k^2 = 291d^2 + 3622$; für $k = 291z + r$ wird

$$d^2 = 291z^2 + 2rz - 12 + \frac{r^2 - 130}{291},\quad \begin{matrix} r = 79,\ 115 \\ B = 21,\ \ 45 \end{matrix}$$

für $r = 79$ wird das Zahlenglied $-12 + 21 = 9$, somit für $z = 0$

$$d = 3,\ k = 79,\ K = \pm 1343,\ \beta = \frac{17}{3} \text{ und}$$

$$9y^2 = (51x+17)^2 + (6x-193)(3x-20),$$

somit $3x = 20+17\frac{42p+705}{p^2-291}$, $S_1 = -17.9(1811)$;

hier können bloss die Gleichungen $v^2 = 291w^2 \pm 51$ aufgestellt werden, welche in Rationalzahlen unmöglich sind.

13. Exempel:

$$y^2 = 257x^2+53x+10 = (6x-2)^2+(17x+2)(13x+3),$$

$$D = -31.241,\ 13x = -3+\frac{-88p-853}{p^2-257},$$

$$S = -13^2.241(31);$$

da in der VI. Reihe lauter Einser stehen, so kann nach Wegfall von 31 der Nenner N_1 nur ± 13.241 sein. Ist $v^2 = aw^2-1$ in ganzen Zahlen möglich, so sind die Gleichungen $v^2 = aw^2 \pm N$ in ganzen Zahlen zugleich möglich oder zugleich unmöglich. Also

$$v^2 = 257w^2+3133 = (15w+30)^2+(8w-203)(4w-11) \text{ und}$$

$$4w = 11+2\frac{285q+2827}{q^2-257},\ S = -64.241.(13.257);$$

der zu bildende Nenner N^1 muss durch 8 theilbar sein, denn $v_1^2 = 257w_1^2+4.241$ ist in theilfremden Zahlen der 8-Reste wegen nicht möglich; N^1 darf aber kein Vielfaches von 16 sein, weil sonst für den nächsten äquivalenten Nenner (§. 15) nur 4 verbliebe. Somit

$$v_1^2 = 257w_1^2+8.241 = (15w_1+16)^2+8(2w_1-19)(2w_1-11) \text{ und}$$

$$2w_1 = 11+2\frac{197r+2827}{r^2-257},\ S = -128(241.257);$$

da die eingeklammerten Zahlen ausser Betracht kommen, und für den nächsten äquivalenten Nenner 8 zu reserviren ist, so bleiben für den ersten Nenner bloss 8 oder 16 übrig, mit denen keine in relativen Primzahlen auflösliche Gleichung gebildet werden kann. Die erste Gleichung ist somit in ganzen Zahlen unmöglich.

Die im theoretischen Theile dieses Schriftchens entwickelten Sätze, ermöglichen sonach eine rasche Auflösung unbestimmter quadratischer Gleichungen mit zwei Unbekannten in ganzen Zahlen, wie auch die Ermittlung von Kriterien für die Unmöglichkeit einer solchen Lösung.

Die Theorie des galvanischen Elementes.

Ausgeführt im physikalischen Cabinete der Wiener Universität.

(Mit 10 Holzschnitten.)

Von Dr. **Franz Exner**,

a. ö. Professor der Physik an der Wiener Universität.

In meiner Abhandlung:[1] „Zur Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches" habe ich gezeigt, dass die sogenannte Volta'sche Contactkraft, die an der Berührungsstelle zweier Metalle auftreten soll, nicht existirt; da die Vorstellung von der Entstehung des galvanischen Stromes gegenwärtig wesentlich auf der Annahme einer solchen Contactkraft basirt, so erscheint es nothwendig, die Wirkungsweise des galvanischen Elementes vom Standpunkte der chemischen Theorie aus vollkommen zu entwickeln.

Dies der Zweck der vorliegenden Untersuchung. Was die älteren, denselben Gegenstand betreffenden Theorien anlangt, so kann ich mich darüber ganz kurz fassen; diejenigen unter ihnen, die von der ursprünglichen Volta'schen Vorstellung ausgehen, kommen hier nicht in Betracht, da sie auf der Annahme einer Kraft fussen, die nicht existirt, und was die sogenannten chemischen Theorien betrifft, so haben von ihnen nur drei die besondere Aufmerksamkeit der Physiker erregt. Es sind dies die Theorien von De la Rive, Becquerel und Schönbein. Die beiden erstgenannten sind leider unvollendet geblieben; sie gehen beide von dem Grundsatze aus, dass der chemische Process im Elemente die primäre Quelle des Stromes ist, ohne jedoch diesen Gedanken weiter zu verfolgen und dessen Consequenzen mit der Erfahrung zur Deckung zu bringen. Man kann sie daher kaum als Theorien bezeichnen, sie sind vielmehr — allerdings nicht zu

[1] Wr. Akad. Bd. LXXXI, pag. 1220.

unterschätzende — Ideen zu solchen. Die Tendenz-Theorie Schönbein's ist unter allen gewiss die vollendetste und, so viel mir bekannt, auch die am meisten verbreitete; sie sucht bekanntlich die Existenz des primären chemischen Angriffes in der Kette zu umgehen und substituirt an dessen Stelle die Tendenz zu einem derartigen Angriffe; erst in Folge der Summation dieser Tendenz und der durch Induction geweckten elektrischen Kräfte soll die Oxydation des Metalles thatsächlich eintreten. Es verdankt somit diese Theorie — die überhaupt den heutigen Anschauungen kaum entsprechen dürfte — ihre Entstehung der veralteten und ganz falschen Ansicht, dass das Zink der Kette nicht primär angegriffen werde. Ich muss gestehen, dass das Festhalten an dieser Ansicht, mir etwas ganz unverständliches ist, da man doch jede Wasserstoffentwicklung durch directe Auflösung von Zink in angesäuertem Wasser bewerkstelligt. Dass das amalgamirte Zink durch den an einer glatten Oberfläche festhaftenden Wasserstoff bei directer Auflösung vor weiterem Angriffe geschützt wird, ist längst bekannt, und dasselbe gilt vom reinen Zink im Wasser, worin es sich alsbald mit einer unlöslichen Schichte von Zinkoxyd bedeckt. Es ist aber auch unmittelbar klar, wieso beim Schliessen des Stromes dieser Schutz aufhört und die Oxydation des Zinkes ungehindert fortschreitet, sobald durch das Vorhandensein eines Lösungsmittels für eine stets reine Zinkfläche gesorgt ist. Die Schönbein'sche Theorie umgeht daher einen thatsächlich bestehenden Factor und führt statt dessen hypothetische und durch nichts constatirte Kräfte ein (die elektrische Induction zwischen Zink und dem Sauerstoffe des Wassers); es kann daher auch diese Theorie nicht darauf Anspruch machen, die Erscheinung wirklich zu umfassen.

Ich will nun kurz den Ausgangspunkt der von mir im Nachfolgenden gegebenen Theorie charakterisiren.

Es ist bekannt, dass eine chemische Reaction zwischen zwei Substanzen immer unter Wärmeentwicklung vor sich geht, wenn die potentielle chemische Energie der Componenten grösser ist als die der Producte,[1] wobei die auftretende Wärme als das

[1] Es hat diese Regel vielleicht eine allgemeinere Bedeutung, so dass überhaupt nur solche Reactionen stattfinden, bei denen ein Umsatz

Äquivalent der verlorenen Energie erscheint. So repräsentirt z. B. das System Zn, H_2O eine grössere potentielle Energie als das System ZnO, H_2 und die Folge davon ist eben die unter Wärmeentwicklung auftretende Zersetzung des Wassers durch das Zink. Gleicherweise ist die potentielle Energie von Zn, $CuSO_4$ grösser als die der Reactionsproducte $ZnSO_4$, Cu etc. Es fragt sich nun, in welcher Form die bei der Reaction verloren gegangene Energie wieder erscheint. Zweifellos erhält man je nach der Versuchsanordnung dieselbe in verschiedenen Formen frei, als Wärme oder als Elektricität.

Bei der gewöhnlichen Auflösung des Zinks in Wasser ergibt sich Wärme, wählt man aber die Anordnung wie in einem galvanischen Elemente, so resultirt aus dem Verschwinden von chemischer Energie zunächst nicht Wärme, sondern Elektricität; es ist selbstverständlich, dass diese Elektricität nach Menge und Potential dieselbe Arbeit repräsentirt, wie die direct entwickelte Wärme. Der Process, der sich beim Auflösen eines isolirten Stückes Zink in isolirtem Wasser abspielt, scheint mir demnach der folgende zu sein: Die bei der Auflösung verlorene chemische Energie tritt zunächst wieder in der Form zweier gleicher Mengen positiver und negativer Elektricität auf; von diesen geht erfahrungsgemäss die negative ins Zink, die positive ins Wasser. Sind die beiden Massen, das Zink und das Wasser, nicht unendlich gross, so muss dadurch das Potentialniveau in ersterem sinken, in letzterem steigen, und zwar in beiden mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten je nach den Verhältnissen ihrer Capacitäten. Da der chemische Angriff ungehindert fortdauert und somit auch die Entwicklung von Elektricität, so ist klar, dass die Potentialdifferenz an der Erzeugungsstelle bald eine Grösse erreichen wird, die der trennenden Kraft das Gleichgewicht hält.

Von diesem Momente an tritt an der Erzeugungsstelle selbst eine Wiedervereinigung der geschiedenen Elektricitäten ein, welche Vereinigung natürlich nur unter Wärmeentwicklung statt-

von potentieller Energie in actuelle eintritt; Ausnahmen hievon, wie z. B. die Bildung der Superoxyde unter Wärmebindung, würden sich vielleicht als scheinbare erweisen, wenn wir von den sich abspielenden Processen eine genauere Kenntniss hätten.

finden kann. Es wird also das Zink sich zwar noch weiter auflösen, aber — wenigstens scheinbar — unter directer Wärmeentwicklung. Ich glaube aber, dass man allen Grund hat, die letztere als eine secundäre zu bezeichnen; denn macht man die Capacitäten des Zinks und des Wassers immer grösser und grösser, so erhält man zunächst immer mehr und mehr Elektricität, und macht man beide unendlich gross, oder was dasselbe ist, leitet man beide zur Erde, wodurch man eben das Anwachsen ihrer Potentiale verhindert, so erhält man die ganze verbrauchte chemische Energie in Form eines elektrischen Stromes. Dass die Potentialdifferenz bis zu welcher die beiden isolirten Leiter geladen werden, proportional dem Wärmewerthe des chemischen Processes per Äquivalent ist, bestätigt die Erfahrung und habe ich auch einen Beweis dieses Satzes in meiner Eingangs citirten Abhandlung gegeben. Es liegt demnach der Gedanke nahe, die Wärme, die bei irgend einer chemischen Reaction auftritt, nicht als primär entwickelt zu betrachten, sondern sie als die Joule'sche Wirkung der an der Reactionsstelle entsthenden elektrischen Ströme aufzufassen.

Bevor ich nun an die weitere Entwicklung der Theorie des galvanischen Elementes von diesem Standpunkte aus gehe, ist es nothwendig, noch eine Vorfrage zur Entscheidung zu bringen. Man schreibt allgemein nicht nur dem Metallcontacte, sonderen auch der Berührung von Metallen und Flüssigkeiten einen Antheil an der Stombildung zu. Es ist natürlich, dass die chemische Theorie den einen so wenig wie den anderen gelten lässt; was nun den Contact zwischen Metallen anlangt, so habe ich schon in vorangegangenen Publicationen gezeigt, dass ihm keine Rolle im galvanischen Elemente zufällt, es erübrigt demnach noch der gleiche Nachweis, auch für den Contact von Metallen mit Flüssigkeiten. Selbstverständlich aber kann sich dieser Nachweis nur auf jene Fälle erstrecken, wo keine chemische Wechselwirkung zwischen den sich berührenden Körpern eintritt, denn für letzteren Fall fordert ja auch die chemische Theorie die Entwicklung von Elektricität. Da eine Reihe älterer wie neuerer Untersuchungen vorliegen, in denen der Nachweis zu führen gesucht wird, dass auch ohne chemische Wirkung zwischen Metallen und Flüssigkeiten Contactwirkung auftritt, wie etwa bei Berührung von

Platin und Wasser oder Salpetersäure, so wird es nothwendig sein, wenigstens auf die wichtigeren dieser Arbeiten einzugehen, es soll dies am Schlusse dieser Abhandlung geschehen.

Für die nachfolgenden Versuche wurde die Methode von R. Kohlrausch gewählt; es bildete die Flüssigkeit die eine Platte eines Condensators dessen andere aus einem Metalle bestand. Schliesst man den Condensator in sich, und untersucht man seine Ladung am Elektrometer, nachdem die Platten von einander entfernt sind, so erhält man dadurch ein Maass der eingetretenen Elektricitätsbewegung. Verbindet man ferner den Condensator noch mit den Polen eines constanten Elementes, etwa eines Daniell, so liefert die erneuerte Messung das Verhältniss der elektromotorischen Kraft in Folge deren der Condensator bei directer Schliessung sich ladet zu der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes.

In meiner Arbeit über die Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches wurde bereits gezeigt, dass die Ladung eines Condensators, der z. B. aus Zink und Platin besteht, in Folge der Induction eintritt, die von der elektrischen Oxydschichte des Zinkes auf das Platin ausgeübt wird. Wenn sich nun an Stelle des Platins Wasser befindet, so müsste in diesem die gleiche Inductionswirkung bemerkbar werden, d. h. ein Condensator Zink — Wasser müsste sich bei Schliessung durch einen Metalldraht der von Wasser nicht angegriffen wird, genau so laden wie ein Condensator Zink — Platin.

Es fragt sich, ob eine derartige Induction in Flüssigkeiten wirklich eintritt wie in Metallen; in Flüssigkeiten, welche Wasser enthalten, und nur um solche handelt es sich vorläufig, ist das gewiss der Fall. Man kann z. B. eine isolirt aufgestellte Wassermasse durch die geringste elektromotorische Kraft ganz so laden, wie einen an Capacität gleichen Metallkörper. Es hat dies seinen Grund in der Anwesenheit von freiem Sauerstoff im Wasser und in der dadurch bedingten elektrolytischen Convection. Wäre das Wasser vollkommen frei von Sauerstoff, so könnte sich in demselben die Elektricität nur unter gleichzeitiger Ausscheidung von Wasserstoff und Sauerstoff bewegen; die dadurch bedingte Polarisation würde aber sofort eine weitere Ladung des Wassers unmöglich machen. Ist aber freier Sauerstoff vorhanden, so wird der

ausgeschiedene Wasserstoff sogleich wieder oxydirt und die Polarisation sinkt auf Null; es kann dann durch die geringste elektromotorische Kraft das Wasser geladen werden.

Da in dem vorliegenden Falle die betreffenden Elektricitätsmengen stets nur sehr geringe sind, so kann man den vorhandenen Sauerstoffvorrath in Wasser ohne jeden Zweifel als genügend ansehen, um die Polarisation vollständig zu beseitigen. Für alle derartigen Fälle verhält sich dann das Wasser wie ein Metall; die Versuche, welche Faraday bewogen, eine metallische Leitung im Wasser anzunehmen waren sämmtlich derart, dass bei ihnen starke elektrolytische Convection im Spiele war.

Ich will kurz einen Versuch erwähnen, der zeigt wie man in gewöhnlichem Wasser mit Hilfe eines Daniell'schen Elementes Elektricität induciren kann, also mittelst einer Kraft, die für sich noch nicht im Stande ist Wasserzersetzung zu bewirken.

Man lasse aus einem Glastrichter Wasser in einem engen und geschlossenen Strahle austreten; dort, wo der Strahl sich in Tropfen auflöst, umgebe man ihn mit einem Metallrohr das genügend weit ist, um nicht von den Tropfen berührt zu werden. Das Wasser fange man in einem isolirt aufgestellten Glasgefässe auf und verbinde es durch einen Platindraht mit der Elektrometerleitung. Man wird bei dieser Anordnung noch keine Ladung des Elektrometers erhalten. Leitet man aber das Wasser im oberen Trichter durch einen Platindraht zur Erde, und verbindet man die Metallröhre mit dem einen Pole eines Daniell'schen Elementes, dessen anderer Pol abgeleitet ist, so zeigt das Elektrometer sofort eine sich steigernde Ladung an. Es inducirt die geladene Metallröhre im Wasserstrahl Elektricität, die abgestossene fliesst zur Erde und die angezogene fällt mit den Tropfen in das Auffangegefäss. Ladet man die Inductionsröhre mit dem anderen Pole des Elementes, so erhält man natürlich auch die entgegengesetzte Ladung des Elektrometers.[1]

Es folgt nun die Mittheilung der Versuche über die fragliche Spannungsdifferenz zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

[1] Sämmtliche Messungen wurden mit einem Quadranten-Elektrometer von Branly und mit Spiegelablesung ausgeführt; die angegebenen Zahlen bedeuten stets Millimeter der Scala.

I. Versuch.

Es soll die Spannung zwischen Platin und Wasser bestimmt werden. Den einen Theil des Condensators bildete eine massive Platinplatte, den anderen ein flaches, mit Wasser gefülltes Glasgefäss das durch Aufkitten eines niedrigen Glasringes auf eine kreisrunde planparallel geschliffene Glasplatte erhalten wurde. Dieses Gefäss konnte mittelst eines isolirt daran befestigten Metallstieles abgehoben werden. Schliesst man diesen Condensator in sich durch einen Platindraht und prüft man nach dem Abheben des Wassers die Platinplatte am Elektrometer, so erhält man die Ladung Null. Dass dieses Resultat nicht eine Folge der etwa zu geringen condensirenden Kraft des Apparates war, erhellt daraus, dass eine Ladung des Condensators mit einem Daniell in dem einen oder anderen Sinn, einen Ausschlag von +72, respective —72 Scalentheilen ergab. Es ist somit die Grösse $Pt|H_2O$ gleich Null. Nach der chemischen Theorie besagt das, es befinde sich am Platin keine elektrische Oxydschichte die im Wasser Elektricität induciren könnte, und da an der Berührungsstelle des Platindrahtes mit dem Wasser auch keinerlei chemische Reaction auftritt, so entfällt jeder Grund zur Entwicklung von Elektricität. Nach der Contacttheorie sollte der Werth $Pt|H_2O$ ein ziemlich bedeutender sein; was die darüber gamachten Angaben betrifft, so will ich hier vorläufig nur das Eine erwähnen, dass die Bestimmung dieses Werthes in dieser einfachen Form bisher nur von R. Kohlrausch gemacht wurde. Kohlrausch findet diesen Werth nicht gleich Null, allein ich glaube, dass der Grund dieser Abweichung darin zu suchen ist, dass Kohlrausch nicht eine massive Platinplatte, sondern eine verplatinirte Kupferplatte anwendete. Da aber, wie ich schon bei einer früheren Gelegenheit gezeigt habe, ein solcher galvanoplastischer Überzug, auch wenn er sehr solid ist, das darunter befindliche Metall durchaus nicht vor Oxydation schützt, und da weiter eine Kupferplatte — wie die nachfolgenden Versuche zeigen werden — im darüber befindlichen Wasser sehr berächtliche Elektricitätsmengen inducirt, so glaube ich die erwähnte Differenz zwischen meiner und Kohlrausch's Beobachtung mit Recht diesem Umstande zuzuschreiben. Ich will gleich hier erwähnen, dass dieser Fall der einzige ist,

wo meine Versuchsresultate mit denen von Kohlrausch in Widerspruch stehen; in Bezug auf die Interpretation der übereinstimmenden Resultate dagegen gehen unsere Ansichten vollständig auseinander.

II. Versuch.

Nach der chemischen Theorie muss ein Condensator aus einer Zink- und einer Wasserplatte genau so wirken, wie ein Zink-Platin-Condensator, wenn die Verbindung zwischen Zink und Wasser durch irgend ein auf Wasser nicht reagirendes Metall hergestellt wird. Der Versuch bestätigt dies auch vollkommen. Das in Versuch I erwähnte Wassergefäss wurde auf die Zinkplatte gesetzt, doch ohne dieselbe direct zu berühren, was man durch Anbringung dreier Paraffinpunkte auf dem Zinke leicht erzielen kann. Die letztere Vorsicht erweist sich als unumgänglich nöthig und zwar aus dem Grunde, weil auf noch so sorgfältig gereinigtem Glase sich immer eine Feuchtigkeitsschichte befindet, die bei directer Berührung mit dem Zinke dasselbe negativ ladet und das Wasser positiv. Ist das Zink z. B. abgeleitet und verbindet man das Wasser mittelst eines Platindrahtes mit dem Elektrometer, so zeigt dieses stets positive Elektricität an und zwar vom Potentiale eines Smee'schen Elementes; denn in dieser Form ist der Condensator nichts weiter, als ein solches Element. Um diese Wirkung zu vermeiden, muss eben das Glas durch drei Paraffinpunkte vom Zinke getrennt sein. Um nun den Werth $Zn|H_2O$, wenn beide Substanzen einen Condensator bilden, mit dem Werthe eines Daniell'schen Elementes vergleichen zu können, wird folgendermassen verfahren. Man verbindet das Zink mit der Erde, setzt das Wassergefäss darauf und verbindet nun den Cu-Pol eines Daniell mit der Zinkplatte, den Zn-Pol durch einen Platindraht mit dem Wasser; darauf werden diese Verbindungen wieder unterbrochen, dessgleichen die Erdleitung der Zinkplatte, das Wassergefäss wird abgehoben und dieses oder die Zinkplatte am Elektrometer geprüft. Bezeichnet man mit C den Ausschlag, den man nach directer Schliessung des Condensators in sich durch die Verbindung einer seiner Platten mit dem Elektrometer erhielt, und mit D den Ausschlag durch die Ladung eines Condensators von gleicher Capacität mit einem Daniell, so entspricht der beobachtete Werth der Summe $C+D$. Schaltet

man darauf das Daniell'sche Element in entgegengesetztem Sinne ein, so erhält man einen Ausschlag entsprechend C—D. Aus diesen beiden Gleichungen kann man den gesuchten Werth $\frac{C}{D}$ berechnen.

Ausserdem lässt sich leicht eine Controlbeobachtung anbringen, wenn man nämlich den Werth C durch directe Schliessung des Condensators beobachtet; es muss dieser Werth dann mit dem aus obigen Gleichungen berechneten übereinstimmen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate einiger Messungen von Zn|H_2O zusammengestellt.

Nummer des Versuches	$C+D$	$C-D$	C berechn.	C beob.	D	$\frac{C}{D}$
1.	250	—15	117·5	117	132·5	0·886
2.	88	— 4	42	42	46	0·913
3.	104	— 6	49	48·5	55	0·910
4.	124	— 8	58	57·5	66	0·879
5.	152	— 8	72	72·5	80	0·900
6.	150	—10	70	69	80	0·875
7.	238	—18	110	111	128	0·859

Im Mittel ergibt die Messung somit für $\frac{C}{D}$ den Werth 0·888. In einer früheren Publication[1] habe ich den Werth eines Zink-Platin-Condensators = 0·881 Daniell gefunden, während sich derselbe aus der Verbrennungswärme des Zinkes zu 0·879 *D.* berechnet. Die Zahlen stimmen so weit mit einander überein, dass man sie wohl als identisch betrachten kann. Da bei den vorstehenden Versuchen die drei Paraffinpunkte nach jeder Bestimmung erneuert wurden, so sind die Zahlen der verschiedenen Beobachtungsreihen mit einander auch nicht vergleichbar.

Es wirkt demnach ein Zink-Wasser-Condensator, wenn die Schliessung durch ein unoxydirbares Metall bewerkstelligt wird, ganz wie ein Condensator aus Zink und Platin.

[1] Wr. Akad. Bd. LXXX.

III. Versuch.

Dieselben Bestimmungen wurden auch für einen Condensator aus Kupfer und Wasser gemacht, wobei wieder der Schliessungsdraht aus Platin bestand. Unter Beibehaltung derselben Bezeichnungsweise ergaben sich die folgenden Resultate:

Nummer des Versuches	$C+D$	$C-D$	C berechn.	C beob.	D	$\frac{C}{D}$
1.	80	—36	22	22	58	0·379
2.	57	—25	16	16	41	0·390
3.	58	—26	16	16	42	0·381
4.	57	—25	16	15·5	41	0·390
5.	60	—27	16·5	16	43·5	0·379

Der Mittelwerth für $\frac{C}{D}$ ist 0·384. In der oben citirten Abhandlung wurde der Werth eines Cu-Pt-Condensators gleich 0·367 gefunden und der theoretische Werth zu 0·383 berechnet. Also auch hier stimmen die Werthe überein.

Man kann demnach sagen, dass bei einem Condensator, der zum Theile aus Wasser besteht, sich letzteres wie ein unoxydirbares Metall (Pt) verhält, so lange es nicht zu chemischen Reactionen Veranlassung gibt.

Die folgenden Versuche werden zeigen, dass dies nicht mehr gilt, wenn der das Metall und das Wasser verbindende Bügel von letzterem angegriffen wird. In diesem Falle ladet sich der Condensator unter dem Einflusse zweier Factoren, erstens der Induction zwischen Metall und Flüssigkeit (entsprechend dem Werthe $M|Pt$) und zweitens der chemischen Reaction, welch' letztere gleichfalls zwischen beiden Substanzen eine bestimmte Potentialdifferenz herzustellen strebt. Das Resultat entspricht einer Superposition beider Wirkungen.

IV. Versuch.

Um diese beiden Wirkungen getrennt zu erhalten, wurde zunächst ein Condensator aus Platin und Wasser construirt, dessen Schliessung durch Bügel aus verschiedenen Metallen her-

gestellt werden konnte. Bei der Anwendung von Platin als Condensatorplatte entfällt der von der Induction herrührende Theil der Ladung und es wird lediglich die Wirkung des Wassers auf das Metall des Bügels gemessen. Da alle Metalle bei ihrer Oxydation negativ elektrisch werden, so war zu erwarten, dass nach dem Abheben des Wassergefässes von der Platinplatte letztere freie negative, ersteres freie positive Elektricität anzeige, was auch in der That immer eintritt. Da die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche von Metall und Wasser von dem Wärmewerthe der betreffenden Reaction abhängt, so müssen die Ladungen um so stärker werden, je leichter oxydirbar die verwendeten Metalle sind. Die folgende Tabelle bestätigt dies auch für die Substanzen Pt, Cu, Zn und Mg. Um die Zahlen mit einem Daniell vergleichbar zu machen, wurde der Platin-Wasser-Condensator durch ein Daniell geschlossen, wobei die Verbindung mit dem Wasser natürlich durch einen Platindraht geschah. Je nach der Einschaltung des Elementes ergab sich der Werth +40 oder —40. Die Überschriften der einzelnen Columnen bezeichnen das Metall, welches die Verbindung der Platinplatte mit dem Wassergefässe herstellte; für jeden Werth wurden vier Messungen gemacht und zwar stets an der Platinplatte. Die erhaltene Elektricitätsart ist hier wie bei allen folgenden Versuchen durch das Vorzeichen der Zahlen ersichtlich gemacht.

D	Pt	Cu	Zn	Mg
±40	0	—18	—46	—74
	0	—17	—46	—75
	0	—17	—47	—75
	0	—17	—46	—75

Dass die Werthe für Pt gleich Null sind, ist natürlich; man könnte aber vielleicht auch für das Cu dasselbe erwarten, da die Verbrennungswärme desselben kleiner ist, als die des Wasserstoffes, somit eine Wasserzersetzung nicht eintreten kann. Es würde auch in einem vollkommen von Sauerstoff freien Wasser der Werth für Cu gleich Null werden, was schon daraus hervorgeht, dass in einem solchen, etwa durch künstliche Wasserstoffentwicklung von Sauerstoff befreitem Wasser, der Werth des Elementes Pt|H_2O|Cu absolut auf Null sinkt. Hat man es aber, wie dies hier der Fall ist, mit lufthältigem Wasser zu thun, so

wird das Cu durch den freien Sauerstoff oxydirt, was man auch an der allmäligen Schwärzung desselben erkennt, während es in reinem Wasser vollkommen blank bleibt. Nun entspricht der Oxydation des Cu ein Wärmewerth von circa 18000 Cal. (per Äquivalent), dem Processe im Daniell dagegen ein solcher von 24300 Calorien. Im Maximum könnte somit der Werth für Cu $= \frac{180}{243}$ sein oder gleich 0·74 Daniell. Je nach der Menge des vorhandenen freien Sauerstoffes in der Umgebung des Kupfers wird also der Werth zwischen den Grenzen 0 und 0·74 Daniell schwanken. Im vorliegenden Falle beträgt er 0·43 D.

Der gleiche Einfluss des freien Sauerstoffes zeigt sich beim Zink. Dasselbe zersetzt in Folge seiner grossen Verbrennungswärme (circa 42000 Cal.) auch ganz reines Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff. Der diesem Processe entsprechende Werth der elektromotorischen Kraft ist bekanntlich der eines Smee'schen Elementes oder gleich 0·73 Daniell. Ist aber genügend freier Sauerstoff vorhanden, um den ganzen durch Zersetzung entwickelten Wasserstoff wieder zu oxydiren, so entspricht dann der Werth der ganzen Oxydationswärme des Zinkes oder 1·73 Daniell. Es muss demnach die Beobachtung ein Resultat zwischen den Grenzen von 0·73 und 1·73 D. liefern; der wirklich erhaltene Werth $\frac{46}{40} = 1{\cdot}15$ D. entspricht dem vollkommen.

Dass der Werth für Mg noch beträchtlicher ausfallen müsse, als der für Zink, war zu erwarten. Es ist mir keine verlässliche Angabe über die Verbrennungswärme des Magnesiums bekannt, doch ist so viel gewiss, dass dieselbe die des Zinkes bedeutend übertrifft.

V. Versuch.

Es wurde nun ein Zink-Wasser-Condensator bei Schliessung durch verschiedene oxydirbare Metalle untersucht, um die gleichzeitige Wirkung der Induction und der Oxydation zu constatiren. In der folgenden Tabelle bezeichnen wieder die Überschriften der Columnen das Metall des Bügels. Für jeden Werth wurden vier Messungen gemacht.

Pt	Cu	Zn	Mg
+57·0	+29·5	—30·0	—71·0
+56·5	+30·0	—30·5	—70·5
+57·0	+29·0	—30·0	—70·5
+57·0	+30·0	—30·0	—71·0

Der Werth für Pt entspricht nach Versuch II einem Zink-Platin-Condensator oder 0·88 D. Er ist ganz das Resultat der Induction zwischen Zink- und Wasserplatte. Beim Versuch mit Cu addirt sich schon zu dieser Wirkung die entgegengesetzte der Oxydation; da letztere nach den vorangegangenen Angaben sich auf circa 0·43 D. beläuft, so sieht man, wie dadurch die Wirkung der Induction auf etwa die Hälfte herabgemindert werden muss, wie es auch die Zahlen der Tabelle angeben. Die Ladung der Zinkplatte behält dabei natürlich das positive Vorzeichen.

Da die Oxydation des Zinkes, wie wir eben gesehen, diesem das Potential —1·15 D. ertheilt, die Induction dagegen +0·88, so ist klar, dass der Werth für Zink negativ ausfallen muss, wie es auch die Beobachtung ergibt; dasselbe gilt in noch höherem Grade von dem Werthe für Magnesium.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich wird, gelangt man also auch ohne die Annahme von Contactkräften zur Erklärung jener Condensatorerscheinungen, aus denen man bisher sowohl die Existenz als die Grössen der Contactkräfte abgeleitet hat Wenn man bedenkt, dass bei diesen Ableitungen weder die Wirkungen der Induction noch die der Oxydation beachtet wurden, dass dagegen in Wirklichkeit nicht existirende Kräfte für die Berührung von Metallplatte und Metallbügel in Rechnung gezogen wurden, so wird man es begreifen, warum die von den verschiedenen Beobachtern gewonnenen Werthe für den Contact von Metallen und Flüssigkeiten so wenig mit einander übereinstimmen.

Ich will die sich hier bietende Gelegenheit ergreifen und auf einen älteren Versuch W. Thomson's[1] eingehen, der durch eine unrichtige Interpretation zu Irrthümern fundamentaler Art geführt hat. Es ist dies ein Versuch, der beweisen soll, dass zwei

[1] Mitgetheilt in Jenkin's Electricity and Magnetism, 2. Kap.

Metalle, z. B. Zink und Kupfer, die isolirt in Wasser tauchen, sich auf demselben Potentialniveau befinden, und dass demnach die ganze elektromotorische Kraft eines Zink-Kupfer-Elementes ihren Ursprung dem Contacte der beiden Metalle verdankt. Der Versuch besteht in Folgendem: Zwei Halbscheiben, aus Zink und Kupfer, sind isolirt und horizontal so neben einander aufgestellt, dass sie zwischen sich einen schmalen Schlitz frei lassen. Über diesem schwebt eine Aluminiumnadel, an einem feinen Platindrahte aufgehängt, doch so, dass sie nur einen Halbmesser, nicht einen ganzen Durchmesser der Scheiben darstellt. Ist die Stellung der Nadel im Übrigen gegen beide Halbscheiben symmetrisch, und sind letztere von einander isolirt, so erfolgt kein Ausschlag, auch wenn man die Nadel bis zu einem hohen Potentiale ladet. Verbindet man aber das Zink und Kupfer durch irgend einen Metallbügel, so weicht die Nadel sofort aus und zwar gegen das Zink, wenn sie negativ geladen war. Ersetzt man aber den Metallbügel durch Wasser, etwa durch einen Wassertropfen, den man auf den Schlitz bringt, so erfolgt kein Ausschlag der Nadel. Aus letzterem Umstande wurde dann gefolgert, dass überhaupt das Zink und Kupfer im Wasser keine Potentialdifferenz habe, oder dass allgemein die Wirkung einer Flüssigkeit darin bestehe, das eine Metall einfach auf das Potentialniveau des andern zu bringen.

Zu diesem Versuche ist nun das Folgende zu bemerken: Erstens ist derselbe, strenge genommen, nicht ganz richtig; die Nadel bleibt bei der Anordnung mit dem Wassertropfen nicht vollkommen in Ruhe, sondern zeigt kleine Ausschläge an die je nach den Versuchsbedingnngen variiren, und deren Erklärung sich gleich ergeben wird. Zweitens ist die relative Ruhe der Nadel nur einem Zufall zuzuschreiben, der gerade bei der hier gewählten Combination Zn, H_2O, Cu eintrifft, aber sofort verschwindet, wenn man andere Metalle oder eine andere Flüssigkeit verwendet.

Die Erklärung des Versuches ist meiner Ansicht nach die folgende: Sind beide Platten metallisch verbunden, so findet zwischen der geladenen Nadel und ihnen eine verschiedene Induction statt, da die Oxydschichten beider Metalle sich auf verschiedenem Potential befinden. Der Effect dieser verschiedenen Induction ist genau derselbe, als bestünde zwischen den Platten die Potentialdifferenz Zn|Cu. Verbindet man aber die Metalle

durch Wasser, so addirt sich — genau wie bei den früher besprochenen Condensatorversuchen — zu dieser Induction noch die Wirkung der Oxydation, die in diesem Falle dem Werthe eines Volta'schen Elementes entspricht. Da durch die Induction des Zn positiv wird gegen das Cu, durch die Oxydation dagegen negativ, so ist das beobachtete Resultat die Differenz der einzelnen Wirkungen.

Betrachten wir nun letztere in Bezug auf ihre Grösse. Der Werth Zn|Cu ist gleich 0·50 D. Die elektromotorische Kraft eines Volta'schen, mit reinem Wasser gefüllten Elementes ist theoretisch gleich 0·33 D., steigt aber, wenn im Wasser freier Sauerstoff vorhanden ist, bei gewöhnlichem Wasser bis ungefähr 0·56 D. Man sieht aus diesen Zahlen, dass es nicht wunderbar ist, wenn bei gleichzeitigem Auftreten beider Wirkungen die Nadel in Ruhe bleibt.

Aus ganz demselben Grunde nimmt auch ein Zink-Kupfer-Condensator keine merkliche Ladung an, wenn man seine Platten mit den gleichartigen Polen eines Volta'schen Elementes verbindet.

Da nun die Induction constant bleibt, so lange man Zink- und Kupferplatten verwendet, die Wirkung der Oxydation sich aber mit der angewendeten Flüssigkeit ändern muss, so hat man darin ein leichtes Mittel, die Richtung der hier gegebenen Erklärung des Thomson'schen Versuches zu constatiren.

Zu diesem Zwecke wurden an die Metallscheiben horizontale Fortsätze aus den gleichen Metallen gelöthet, über die zur Herstellung der Verbindung je nach Bedürfniss ein Metalldraht oder ein mit beliebiger Flüssigkeit getränkter Faden gelegt werden konnte. Die Aluminiumnadel war mit einem Spiegel versehen, so dass mit Fernrohr und Scala beobachtet werden konnte. Geladen wurde die Nadel durch eine trockene Säule.

VI. Versuch.

Bei directer metallischer Schliessung ergab sich der Werth von Zn|Cu gleich +24. Wurde aber die Verbindung durch einen Wasserfaden hergestellt, so zeigte die Nadel nur eine Ablenkung von —2 Scalentheilen, zum Beweise, dass das Volta'sche Element noch um etwas Geringes die Inductionswirkung übertraf.

Wurde nun wirklich ein kleines, mit gewöhnlichem Wasser gefülltes **Volta'sches** Element so mit dem Apparate verbunden, dass die Wirkungen sich summirten, so resultirte ein Ausschlag von +50. Daraus ergibt sich also, wenn man die Kraft eines **Volta'schen** Elementes mit V bezeichnet:

$$Zn|Cu = 24;\quad Zn|Cu - V = -2;\quad Zn|Cu + V = 50.$$

Eine zweite Versuchsreihe gab ganz analoge Resultate, nämlich:

$$Zn|Cu = 30;\quad Zn|Cu - V = -4;\quad Zn|Cu + V = 64.$$

Man sieht schon aus diesen Versuchen, dass das Zn und Cu bei Verbindung durch Wasser sich nur angenähert auf gleichem Potentiale befinden; noch deutlicher tritt dies hervor, wenn man die Verbindung, sowie die Füllung des **Volta'schen** Elementes durch angesäuertes Wasser bewerkstelligt. In Folge der Bildung und Lösung des schwefelsauren Zinkoxydes steigt die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes bis 0·73 D. Es muss also dann auch die Wirkung der Oxydation die der Induction schon beträchtlich überwiegen. Dies geht auch aus folgendem Versuche zur Evidenz hervor.

Es wurde gefunden:

$$Zn|Cu = 30;\quad Zn|Cu - V = -11,\quad Zn|Cu + V = 72.$$

Der Ausschlag von 11 Scalentheilen, den hier die Nadel anzeigt, ist nicht mehr zu übersehen, und davon, dass sich das Zink und Kupfer bei Verbindung durch die Flüssigkeit auf demselben Potential befinden, ist keine Rede mehr. Auch numerisch stimmen die Beobachtungen vollkommen mit der oben gegebenen Erklärung dieses Versuches überein. Bei Anwendung von reinem Wasser ist einerseits $Zn|Cu = 0·50$, andererseits $V = 0·56$; also das Verhältniss $Zn|Cu : V = \mathit{0·89}$. Dagegen ergaben die beiden erst angeführten Beobachtungen:

$$Zn|Cu = 24;\quad V = 26,\quad \text{somit } Zn|Cu : V = \mathit{0·92} \text{ und}$$

$$Zn|Cu = 30;\quad V = 34,\quad „\quad Zn|Cu : V = \mathit{0·88},$$

also Werthe, die mit dem berechneten genügend in Übereinstimmung stehen. Für den Versuch mit angesäuertem Wasser hat man $Zn|Cu = 0·5$ und $V = 0·73$, somit

$$Zn|Cu : V = \mathit{0·69},$$

während die Beobachtung liefert

$$Zn|Cu = 30;\ V = 42,\ \text{somit}\ Zn|Cu : V = \mathit{0{\cdot}71}.$$

Man sieht somit, dass der Thomson'sche Versuch sich vom Standpunkte der chemischen Theorie aus vollkommen erklärt und dass er nichtsweniger beweist als den Satz, dass zwei Metalle, die in eine Flüssigkeit tauchen, sich auf demselben Potentialniveau befinden, welcher Satz sich übrigens auch ganz direct durch die Beobachtung der elektroskopischen Spannungen der eintauchenden Metalle widerlegt.

Nach dieser Abschweifung will ich wieder zum früheren Thema, der Bestimmung der Spannungsdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten zurückkehren. Dass der Werth $Pt|H_2O$ gleich Null sei, wurde schon gezeigt, gleicherweise, dass man bei der Berührung oxydirbarer Metalle mit Wasser den erhaltenen Effekt auf Rechnung der Oxydation schreiben muss.

Da man sehr oft die Behauptung findet, dass das Platin mit Flüssigkeiten, von denen es nicht angegriffen wird, eine beträchtliche Contactwirkung zeigt — und mit Hinblick auf das Smee'sche und Grove'sche Element ist dies von Wichtigkeit — so wird es nicht überflüssig sein, durch besondere Versuche zu zeigen, dass derartige Wirkungen nicht existiren.

Es soll dies in Bezug auf Platin und die bei galvanischen Elementen gebräuchlichsten Flüssigkeiten geschehen.

VII. Versuch.

Es wurde wieder der aus einer Zinkplatte und dem Flüssigkeitsgefässe bestehende Condensator verwendet. Befindet sich in letzterem Wasser und schliesst man durch einen Platindraht, so erhält man eine Ladung, die, wie schon gezeigt wurde, nur von der Induction der Zinkplatte auf das Wasser abhängt; denn dass zwischen Platin und Wasser keine Contactwirkung stattfindet, geht schon aus dem Versuche I mit dem Platin-Wasser-Condensator zur Genüge hervor.

Ersetzt man nun das Wasser durch irgend eine andere Flüssigkeit, z. B. Salpetersäure, so sollte nach der Contacttheorie der Condensator bei Schliessung durch Platin eine ganz andere Ladung annehmen als im früheren Falle. Die nachfolgende Tabelle zeigt aber, dass dies nicht eintritt. Die Überschrift der

Columnen zeigt an, welche Flüssigkeit sich im Glasgefässe des Condensators befand; die Schliessung des letzteren in sich geschieht immer mittelst eines Platindrahtes. Für jeden Werth wurden fünf Bestimmungen gemacht.

H_2O	H_2SO_4, aq.	$CuSO_4$, aq. conc.	$CuSO_4$, aq. verd.	$ZnSO_4$, aq conc.	HCl, aq.	HNO_3 verd.	HNO_3 conc.	Alkohol
45·0	41·5	45·5	45·0	45·5	44·5	45·5	45·5	45·0
45·5	44·5	44·0	45·0	45·0	45·5	45·5	45·5	45·5
45·0	45·0	45·5	45·5	45·0	45·5	45·5	45·0	45·5
45·5	45·0	45·0	45·0	45·5	45·0	45·0	45·5	45·0
45·0	45·0	45·0	45·0	45·5	45·5	45·5	45·0	45·0

Die Zahlen geben die Ausschläge an, welche man erhält, wenn man nach Schliessung des Condensators das Flüssigkeitsgefäss abhebt und die Zinkplatte am Elektrometer prüft. Man sieht, dass alle Werthe vollkommen gleich sind und mit den Angaben des Zink-Wasser-Condensators übereinstimmen. Es folgt daraus unmittelbar, dass an der Berührungsstelle von Platin und einer der obigen Flüssigkeiten so wenig eine elektromotorische Kraft thätig ist, wie bei der Berührung von Platin und Wasser.

Es scheint mir durchaus nicht nothwendig, die Zahl der Versuche über diesen Gegenstand zu erweitern; wenn Platin mit keiner der untersuchten Flüssigkeiten eine Contactwirkung gibt, so liegt gar kein Grund vor, dies von irgend einem anderen unoxydirbaren Metalle vorauszusetzen, dass aber bei Metallen, die von den Flüssigkeiten angegriffen werden, Elektricitätsentwicklung eintritt, dafür weiss die chemische Theorie jedenfalls bessere Gründe anzugeben als die Contacttheorie.

Nachdem nun die Vorfrage bezüglich der Contactwirkung dahin beantwortet ist, dass es eine solche Wirkung weder zwischen Metallen, noch zwischen Metallen und Flüssigkeiten gibt (soferne letztere nicht eine chemische Action veranlassen), können wir an die theoretische Construction des galvanischen Elementes gehen.

Es wurde bereits erwähnt, dass die einzige Voraussetzung, die gemacht werden soll, die ist, dass beim chemischen Angriffe des Metalles die verschwundene potentielle (chemische) Energie in Form von Elektricität wieder zu Tage tritt, und zwar von Elektricität von bestimmtem Potential. Für die folgenden Betrachtungen wollen wir uns wieder an den bestimmten Fall des Eintauchens von Zink in Wasser halten.

Wir denken uns also ein isolirtes Stück Zink in eine isolirte Wassermasse tauchend; durch den chemischen Process wird Elektricität entwickelt, und zwar strömt die negative ins Zink, die positive ins Wasser. Dieser Process muss aber sehr bald seine Grenze erreichen, denn es sinkt dadurch beständig das Potentialniveau des Zinkes und steigt das des Wassers.

Sobald aber die Potentialdifferenz eine bestimmte Grösse erreicht hat, die gleich ist der die Elektricitäten trennenden Kraft, werden alle weiter entwickelten Elektricitätsmengen sich an der Trennungsstelle selbst wieder vereinigen und zwar unter Entwicklung jener Wärmemenge, die man gewöhnlich die Auflösungswärme des Zinkes nennt. Da die in jedem Momente erzeugten positiven und negativen Elektricitäten an Quantität einander gleich sind, so folgt daraus schon, dass die Änderung des Potentials in beiden Substanzen mit ganz verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehen muss, je nach deren Capacitäten, und dass demnach auch im schliesslichen Gleichgewichtszustande die freien Spannungen sehr verschiedene sein können, doch wird, wie immer auch die Dimensionen des Versuches gewählt werden, die Potentialdifferenz beider Leiter eine constante sein. Selbstverständlich muss auch, sobald das statische Gleichgewicht hergestellt ist, die Potentialfunction für alle Punkte eines jeden der Leiter denselben Werth haben.

Zunächst würde sich also ergeben, dass ein galvanisches Element theoretisch nicht aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit,

sondern aus einem Metalle und einer Flüssigkeit besteht; das Metall bildet hierbei den negativen, die Flüssigkeit den positiven Pol. Ferner ergibt sich, dass die Potentiale dieser Pole (wenn das Element isolirt zusammengestellt wurde) durchaus nicht an Grösse gleich zu sein brauchen, sondern dass dieselben ganz von dem Verhältniss der Capacitäten der Pole abhängen.

Wenn es sich nun zu praktischen Zwecken darum handelt, das Element als Quelle eines permanenten Stromes zu verwenden, so ist klar, dass dieser Zweck erreicht wird, sobald man für genügenden Abfluss beider Elektricitäten von den Polen weg sorgt; denn, so lange durch diesen Abfluss die Potentialdifferenz an der Grenze des Maximums gehalten wird, werden alle neu entwickelten Elektricitätsmengen zum Ersatze für die abgeflossenen verwendet. Theoretisch am einfachsten würde man dahin gelangen, wenn man das Zink und das Wasser unendlich gross machen würde, denn dadurch würden im Laufe einer endlichen Zeit ihre Potentiale an den entfernteren Punkten stets Null bleiben und es wäre damit die Vorbedingung eines stationären Stromes erreicht. Da man nun praktisch weder die Masse des Zinks, noch die des Wassers unendlich gross machen kann, so hilft man sich auf eine andere, höchst einfache Weise: Man verbindet durch zwei metallische, im Übrigen aber vollkommen indifferente Leiter das Zink und das Wasser mit zwei Punkten ein und desselben unendlich grossen Leiters, der Erde. Es ist klar, dass dadurch ganz dasselbe Resultat erreicht wird, denn auch jetzt haben die Enden der Ableitungen das Potential Null, ihre Anfänge dagegen besitzen die Potentialdifferenz $Zn|H_2O$, es muss somit durch die ganze Leitung ein stationärer Strom circuliren. Da man sich, um das Wasser durch einen indifferenten Körper abzuleiten am besten des Platins bedient, so gelangt man auf diese Weise zur Construction des Smee'schen Elementes; doch ist nicht zu vergessen, dass hier das Platin nicht der positive Pol, sondern einzig und allein ein Stück der Leitung ist. Da in jedem Momente gleiche und entgegengesetzte Elektricitätsmengen durch die Oxydation des Zinkes geliefert werden, so ist auch weiter unmittelbar klar, dass es gar nicht nöthig ist, die beiden Enden der Ableitungen mit der Erde zu verbinden; es genügt auch, wenn sie unter einander verbunden werden, da durch die gegenseitige Annulirung beider

Elektricitäten stets ein Punkt mit dem Potential Null im Schliessungskreise entsteht, und somit die Bedingung für einen stationären Strom gegeben ist. Man gelangt solcherweise zu einem in sich selbst geschlossenen Smee'schen Elemente. In so vielen Gestalten man nun den chemischen Process einzuleiten und die Ableitungen herzustellen vermag, in ebenso vielen Gestalten erscheint uns das galvanische Element.

Es wären nun folgende drei Punkte experimentell zu prüfen:

1. Der sogenannte positive Pol (das Pt im Smee'schen Elemente) ist an der elektromotorischen Kraft des Elementes vollkommen unbetheiligt und spielt nur die Rolle einer Ableitung. (Jene Fälle sind selbstverständlich ausgenommen, wo das Metall des positiven Poles eine chemische Veränderung erleidet.)
2. Die Potentiale an den Polen einer geöffneten isolirten Säule sind an Grösse keineswegs gleich, sondern es kann das Verhältniss dieser Grössen je nach den Capacitäten der Pole alle möglichen Werthe haben.
3. In einem geschlossenen oder offenen Elemente erleidet die Potentialfunction nur an jenen Stellen einen Sprung, wo eine chemische Reaction auftritt.

Der unter 1 aufgestellte Satz, ist durch die im Vorangehenden publicirten Versuche bereits bewiesen, es wird übrigens noch Gelegenheit sein, die Richtigkeit desselben aus nachfolgenden Versuchen, die sich auf Punkt 3 beziehen zu entnehmen. Es wird, sich zeigen, dass z. B. im Smee'schen, Daniell'schen oder Grove'schen Elemente die Flüssigkeit, die den positiven Pol umgibt, stets dasselbe Potential hat, wie dieser, woraus aber die elektrische Unthätigkeit desselben folgt.

Was den Punkt 2 anlangt, so will ich, bevor ich an die Berechnung der freien Spannungen gehe, einige Versuche mittheilen, die nur im Grossen und Ganzen die Abhängigkeit dieser Spannungen von den Capacitäten zeigen sollen.

VIII. Versuch.

Ein isolirter Zinkstab von 3 Mm. Durchmesser und 200 Mm. Länge, konnte in ein isolirtes Wassergefäss von 160 Mm. Durchmesser eingetaucht werden. Mit diesem konnte ferner, zur Vergrösserung der Capacität noch ein zweites und drittes gleich gestaltetes Gefäss durch Wasserbügel verbunden werden. (Die Höhe bis zu welcher man Wasser in die Gefässe eingiesst, schien keine wesentliche Änderung der Capacität zu bewirken, vermuthlich weil die ganze Glasoberfläche stets mit einer cohärenten Wasserschichte bedeckt ist.) Die Isolirungen bestanden, wie immer, aus Paraffin.

Da die Capacität des Zinkstabes eine jedenfalls viel geringere ist, als die der Wassermasse selbst nur in einem Gefässe, so muss das Potential im Zink auch einen viel höheren Werth annehmen als das im Wasser, d. h. der absoluten Grösse nach, das Vorzeichen ist natürlich negativ. Verbindet man nun das Zink mit dem Elektrometer, so strömt eine gewisse Elektricitätsmenge in dasselbe und es vermindert sich dadurch der absolute Werth des Potentials im Zinke. In Folge dessen werden neue Elektricitätsmengen durch die fortschreitende Oxydation ins Zink und ins Wasser gesendet und es ist klar, dass durch diese das Zink, und damit auch das Elektrometer um so stärker geladen werden, je grösser die Capacität des anderen Poles, des Wassers, ist; denn um so weniger wird durch dieselben das Potential dieses Poles sich ändern. Es wird also das mit dem Zinke verbundene Elektrometer eine um so stärkere Ladung anzeigen müssen, je grösser die Capacität des Wassers gemacht wird. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Ausschläge an, je nachdem 1, 2 oder 3 Wassergefässe verwendet wurden; die vierte Columne (∞) bezeichnet die Werthe, die man erhält, wenn das Wasser durch einen Platindraht mit der Erde verbunden ist, seine Capacität also unendlich gross gemacht wird.

1	2	3	∞
—17·5	—24·0	—27·5	—47·0
—17·0	—24·5	—28·0	—46·5
—17·0	—24·0	—28·0	—47·0

Für jede Bestimmung wurden drei Ablesungen gemacht. Die letzte Columne gibt den vollen Werth eines Smee'schen Elementes.

Um nun dieselbe Bestimmung auch für den andern Pol zu machen, war es nothwendig, das isolirte Wassergefäss durch einen Platindraht mit dem Elektrometer zu verbinden, und die Capacität des Zinkes durch Verbindung mit einem Condensator variabel zu machen. In der Columne 0 sind die Ausschläge ohne Anwendung des Condensators, unter 1, 2 und 3, bei verschiedenen, immer stärker wirkenden Stellungen desselben angegeben und die Columne ∞ bezieht sich endlich auf den Fall, dass das Zink zur Erde geleitet ist.

Es wurden wieder je drei Bestimmungen gemacht.

0	1	2	3	∞
+2·0	+12·0	+22·0	+44·0	+47·0
+3·0	+12·0	+21·5	+44·0	+47·0
+2·0	+12·0	+22·0	+43·5	+47·0

Auch hier beobachtet man also denselben Gang wie im Vorhergehenden: Vergrössert man die Capacität des einen Poles, so steigt dadurch, der absoluten Grösse nach, das Potential des anderen.

Man kann dies auch an einem gewöhnlichen Daniell'schen Elemente sehr deutlich bemerken. Da hier der eine Pol durch das Zink, der andere durch die Flüssigkeit und das Kupfer gebildet wird, so sind die Capacitäten in der Regel sehr ungleich und damit auch die freien Spannungen. Die Prüfung eines solchen, in allen Theilen isolirten und offenen Elementes, ergab für den

Cu—Pol	Zn—Pol
+2·0	—22·0
+1·5	—22·5
+2·0	—22·0

Es muss bei diesen Messungen selbstverständlich nach jeder Beobachtung das Zink aus der Flüssigkeit gehoben, abgeleitet und wieder isolirt eingesenkt werden, nachdem auch der Cu-Pol mit der Erde verbunden wurde.

Ich gehe nun an die Ableitung der Formel für die freien Spannungen einer geöffneten und isolirten Säule.

Denken wir uns Zink und Platin in Wasser tauchend, also ein offenes Smee'sches, in allen Theilen isolirtes Element. Es habe der negative Pol (das Zink) die Capacität c, der positive (Wasser und Platin) die Capacität C. An der Grenzfläche von Zink und Wasser wird sich eine constante Potentialdifferenz herstellen, die wir mit S bezeichnen wollen. Es wird der negative Pol ein Potential $-p$ annehmen, und der positive $+P$. Man hat demnach $S = P + p$.

Da die Ladungen beider Pole durch gleiche Mengen von Elektricität geschehen, so ist ins Zink die Menge $-q$ eingeströmt, ins Wasser dagegen $+q$. Durch diese Elektricitätsmengen und durch ihre Capacitäten werden die Potentiale bestimmt bis zu welchen sich die Pole laden. Und zwar hat man

$$-q = -c.p$$
$$q = C.P$$

oder $C.P = c.p$ und

$$\frac{p}{P} = \frac{C}{c}.$$

Da ferner $P + p = S$ ist, so ergibt sich weiter

$$\frac{p}{S-p} = \frac{C}{c} \text{ oder } pc = SC - pC;$$

für den Werth von p erhält man also $S\frac{C}{C+c}$, und auf gleiche Weise für P den Werth $S\frac{c}{C+c}$.

Man hat somit die freie Spannung am

$$\left.\begin{aligned} \text{negativen Pol} &= -S\frac{C}{C+c} \\ \text{positiven Pol} &= +S\frac{c}{C+c} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad \text{I}$$

Man entnimmt aus diesen Gleichungen zunächst das Folgende:

1. Nur in dem speciellen Falle, wo $C = c$ ist, wird die Spannung an beiden Polen numerisch gleich; man hat dann

$$p = -\frac{1}{2}S$$
$$P = +\frac{1}{2}S$$

2. Verbindet man einen Pol mit der Erde, d. h. macht man seine Capacität unendlich gross, so sinkt sein Potential auf Null und das des anderen erreicht den Werth S. Es ergibt die Formel

$$\text{für } C = \infty \begin{cases} p = -S \\ P = 0 \end{cases} \quad \text{für } c = \infty \begin{cases} p = 0 \\ P = +S \end{cases}$$

3. Wird die Capacität eines Poles gleich Null, so steigt dadurch dessen Potential auf S und das des anderen sinkt auf Null. Man erhält

$$\text{für } C = 0 \begin{cases} p = 0 \\ P = +S \end{cases} \quad \text{für } c = 0 \begin{cases} p = -S \\ P = 0 \end{cases}$$

Alle diese Relationen finden in der Erfahrung ihre Bestätigung.

Die Potentiale, wie sie durch die vorstehenden Formeln gegeben werden, lassen sich nicht so ohne Weiteres am Elektrometer ablesen, da durch die Verbindung des letzteren mit einem Pole auch dessen Capacität sich ändert. Es lässt sich aber durch eine einfache Überlegung zeigen, dass die Potentiale, die das Elektrometer anzeigt, den Potentialen an den freien Polen proportional sind.

Es bezeichne wieder c und C die Capacitäten des negativen und positiven Poles eines Smee'schen Elementes; der erstere habe, in ungeschlossenem Zustande natürlich, das Potential $-p$, der letztere $+P = S-p$. Jeder der beiden Pole enthält dieselbe Elektricitätsmenge, wir wollen sie mit Q bezeichnen; es ist

$$-Q = -cp \text{ und } Q = C(S-p) \quad . \quad . \quad . \quad A)$$

Verbindet man nun z. B. den negativen Pol mit dem Elektrometer, so übergeht eine gewisse Menge negativer Elektricität an dasselbe; es sinkt dessen Potential und es steigt das des negativen Poles so lange, bis beide gleich sind. Nennen wir die Capacität des Elektrometers c' und das Potential, das es schliesslich annimmt, $-p'$, so ist $-p'$ der Werth, den wir angezeigt bekommen, wenn wir den Pol mit dem Potentiale $-p$ untersuchen. Das Verhältniss von $-p'$ zu $-p$ lässt sich nun leicht ermitteln. Die ganze Elektricitätsmenge die in das Elektrometer strömte, sei $-q$, so ist

$$-q = -c'p' \quad . \quad . \quad . \quad B)$$

Durch das Abströmen dieser Menge aus dem Zinke vermindert sich die Potentialdifferenz an der Trennungsfläche von Zink und Wasser und die Folge davon ist, dass neue Mengen Elektricität in beide Leiter gesendet werden, bis die ursprüngliche Potentialdifferenz sich wieder hergestellt hat. Diese Mengen seien für das Zn $= -Q_1$ für das Pt $= +Q_1$

Da im neuen stationären Zustande das Elektrometer das Potential $-p'$ hat, so ist dies auch der Werth für das damit verbundene Zink; das Potential des positiven Poles ist dann natürlich $= S-p'$.

Die ganze Elektricitätsmenge, die jetzt das Zink enthält, ist eine andere als zu Anfang; bezeichnen wir sie mit $-q'$, so hat man

$$-q' = -cp' \quad . \quad . \quad C)$$

Diese Menge $-q'$ ist aber offenbar gleich der ursprünglichen $-Q$, vermindert um die in das Elektrometer abgeflossene $-q$ und vermehrt um den aus der erneuerten Oxydation entspringenden Zuwachs $-Q_1$.

Man hat also

$$-cp' = -Q+q-Q_1 \quad . \quad . \quad . \quad D)$$

Die Werthe für Q und q sind schon aus den Gleichungen A) und B) bekannt. Den Werth Q_1 liefert uns die Betrachtung des Vorganges am positiven Pol. Vor der Verbindung des Zinks mit dem Elektrometer enthielt der positive Pol die Menge $Q = C(S-p)$. Durch die Einführung des Elektrometers steigt aber sein Potential von $S-p$ auf $S-p'$, er enthält somit nachher die Elektricitätsmenge $Q' = C(S-p')$. Der ganze Gewinn an Elektricität, oder das was wir früher mit Q_1 bezeichneten, belauft sich auf

$$Q_1 = Q'-Q = C(S-p')-C(S-p) = C(p-p') \quad . \quad . \quad E)$$

Aus den Gleichungen A), B), D) und E) folgt endlich

$$-cp' = -cp+c'p'-C(p-p')$$

oder

$$p' = p\,\frac{C+c}{C+c+c'} \quad . \quad . \quad . \quad F)$$

und ganz analog für den andern Pol

$$P' = P\,\frac{C+c}{C+c+c'} \quad . \quad . \quad . \quad G)$$

Da C, c, c' für ein und dasselbe System Constante sind, so erweisen sich also die Angaben des Elektrometers den wirklichen freien Spannungen proportional. Substituirt man in die Gleichungen F und G für p und P ihre Werthe aus den Gleichungen I, so erhält man

$$\left.\begin{aligned} p' &= -S\frac{C}{C+c}\cdot\frac{C+c}{C+c+c'} \\ P' &= +S\frac{c}{C+c}\cdot\frac{C+c}{C+c+c'} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots \quad \text{II}$$

Die Gleichungen II lassen zunächst Folgendes erkennen:

1. Ist die Capacität des Elektrometers (c') sehr klein gegen die Capacitäten der Pole, so gibt das Elektrometer direct die wirklichen Spannungen an; es wird dann $p' = p$ und $P' = P$. Doch dürfte dieser Fall in der Praxis nicht leicht vorkommen.
2. Sind die Capacitäten beider Pole einander gleich, ist also $C = c$, so erhält man
$$p' = -S\cdot\frac{C}{2C+c'}$$
$$P' = +S\,\frac{C}{2C+c'}$$
d. h. das Elektrometer zeigt gleiche und entgegengesetzte Potentiale an.
3. Ist einer der beiden Pole abgeleitet, der andere mit dem Elektrometer verbunden, so zeigt dieses den vollen Werth des Elementes an. Man hat dann
$$\text{für } C = \infty \begin{cases} p' = -S \\ P' = 0 \end{cases} \quad \text{für } c = \infty \begin{cases} p' = 0 \\ P' = +S \end{cases}$$
4. Ist die Capacität des Elektrometers sehr gross gegen die Capacitäten der Pole, so erhält man unter allen Umständen $p' = P' = 0$.
5. Sinkt endlich die Capacität eines Poles auf Null, so gibt das damit verbundene Elektrometer einen Maximalwerth an, während das Potential des anderen Poles auf Null sinkt. Man hat
$$\text{für } C = 0 \begin{cases} p' = 0 \\ P' = +S\,\dfrac{c}{c+c'} \end{cases} \quad \text{für } c = 0 \begin{cases} p' = -S\,\dfrac{C}{C+c'} \\ P' = 0 \end{cases}$$

Die meisten der hier angeführten Folgerungen sind erfahrungsmässig bekannt; in einer Beziehung lässt sich aber die Formel auch noch etwas genauer, wenigstens qualitativ, prüfen. Aus 3 und 5 folgt nämlich: Lässt man die Capacität eines Poles ungeändert und steigert man die des andern, z. B. des negativen allmälig von 0 bis ∞, so durchlaufen die Angaben des mit letzterem verbundenen Elektrometers alle Werthe zwischen

$$p' = -S\frac{C}{c+c'} \text{ und } p' = 0 \ldots\ldots \qquad a)$$

Verbindet man aber bei übrigens gleichbleibender Versuchsanordnung das Elektrometer mit dem positiven Pol, so müssen, während c von 0 auf ∞ gebracht wird, seine Angaben von

$$P' = 0 \text{ bis } P' = +S \ldots \qquad b)$$

variiren.

Der folgende Versuch gibt hierfür die experimentelle Bestätigung.

IX. Versuch.

Es tauchten ein Zinkstab und ein Platindraht isolirt in ein Wassergefäss; da man die Capacität des Zinkes natürlich nicht wirklich gleich Null machen kann, so ist klar, dass die Werthe der Gleichungen a) und b) für den Fall, dass $c = 0$ sein soll, auch nur angenähert durch das Experiment wiedergegeben werden können. Es wurden nun zunächst die Spannungen beider Pole untersucht, also angenähert für den Fall $c = 0$. Dann wurde mit dem Zinkpole ein Condensator verbunden, dessen Capacität beliebig variirt werden konnte, und abermals die Spannungen beider Pole gemessen; schliesslich wurde das Zink abgeleitet, also $c = \infty$ gemacht und die entsprechenden Werthe notirt. In der folgenden Tabelle gibt jede Horizontalreihe eine Messung der beiden Pole für ein bestimmtes c das in der ersten Verticalreihe ersichtlich gemacht ist. Dabei bedeutet $c = 0$, dass kein Condensator verwendet wurde; A, B, C dagegen bedeuten die Anwendung eines successive stärker wirkenden mit dem Zinke verbundenen Condensators. Für jede Messung wurden drei Ablesungen gemacht.

Die Werthe unter p' bedeuten die am Zinkpole gemessenen Spannungen, die unter P' dasselbe für den andern Pol; das sind eben die Werthe p' und P' der Formeln a) und b).

c	p'	P'
	—23·0	+ 2·0
$c = 0$	—23·0	+ 1·5
	—23·0	+ 1·5
	—16·5	+20·0
A.	—16·0	+20·0
	—16·5	+19·5
	—10·0	+38·0
B.	—10·0	+37·5
	—10·0	+38·0
	— 2·5	+52·0
C.	— 3·0	+52·0
	— 2·5	+52·0
	0	+64·5
$c = \infty$	0	+64·5
	0	+64·5

Man sieht, dass diese Resultate mit den Formeln *a)* und *b)* vollkommen in Einklang stehen; eine quantitative Vergleichung lässt sich allerdings nicht durchführen, da die Capacitäten *A, B, C* nicht bekannt waren. Allein, man sieht, wie die Werthe von p' bei allmäliger Vergrösserung von c auf Null sinken und die von P' gleichzeitig von Null auf den vollen Werth eines Smee'schen Elementes steigen.

Zur Controle wurde noch eine zweite Versuchsreihe ausgeführt, bei der der Condensator mit dem positiven Pole verbunden war, also mit dem Platin. Da dieser Pol von vorneherein der mit grösserer Capacität ist, so sind hier die Unterschiede nicht so auffallend wie im vorhergehenden Falle, und ist natürlich der Fall $C = 0$ auch ausgeschlossen. Die Bezeichnung bleibt dieselbe wie früher, nur bezieht sich jetzt *A* auf den Fall ohne Condensator, *B* und *C* dagegen auf die Anwendung eines schwachen, respective starken, mit dem Platin verbundenen Condensator.

C	p'	P'
	—23·0	+1·5
A.	—23·5	+1·5
	—23·0	+1·5
	—37·0	+1·0
B.	—37·0	+1·0
	—37·0	+1·0
	—52·0	+0·5
C.	—52·5	+0·5
	—52·0	+0·5
	—64·5	0
$C=\infty$	—64·5	0
	—64·5	0

Da die Capacität des Zinks von Anfang an schon eine sehr kleine ist im Verhältniss zu der des positiven Poles, so ist es begreiflich, dass P' schon mit einem so kleinen Werthe beginnt.

Bei Ableitung des Platins zur Erde erhält man natürlich wieder den vollen Werth des Smee'schen Elementes. Die Formeln I und II gestatten auch noch in einer anderen Weise eine experimentelle Bestätigung. Es ist ohne Weiteres klar, dass wenn der eine Pol eines Elementes zur Erde geleitet war, dann der andere $\pm S$ wenn es sich um ein Smee'sches Element handelt) anzeigt, und zwar wird auch nach Unterbrechung der Erdleitung die Spannung einerseits 0, anderseits S bleiben, so lange nicht weitere Ableitungen eintreten. Verbindet man aber nun den vorher nicht abgeleiteten Pol mit dem Elektrometer, so wird dieses eine gewisse Spannung angeben und in Bezug auf diese folgt aus den Formeln II: War der +Pol abgeleitet, so zeigt der — Pol am Elektrometer dieselbe absolute Spannung, die der + Pol zeigen würde, wenn vorher der — Pol abgeleitet worden wäre, und zwar gleichgültig, welche Capacitäten die Pole und das Elektrometer haben.

Aus den Gleichungen II folgt dies unmittelbar. Hat man z. B. den Platinpol abgeleitet, also $C=\infty$ gemacht, so wird dadurch das Potential des Zinks $= p = -S$; verbindet man nun dasselbe

mit dem Elektrometer, so zeigt dieses das Potential

$$p' = -S\frac{C+c}{C+c+c'} \text{ an.}$$

War dagegen das Zink abgeleitet, also $c = \infty$, so wird $P = +S$ und das beobachtete

$$P' = +S\frac{C+c}{C+c+c'}.$$

Man sieht demnach, dass $p' = -P'$ ist, d. h. man erhält an beiden Polen der Grösse nach gleiche, und dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Ausschläge. Vergrössert man die Capacität des einen Poles, z. B. des Zinkpoles allmälig, so steigen dadurch die Werthe von p' und P' doch so, dass immer $p' = -P'$ bleibt. Die folgenden Zahlen zeigen auch hier eine volkommene Übereinstimmung mit der Formel. Es wurde wieder das Zink und Platin isolirt in Wasser getaucht. War das

Pt vorher abgeleitet, so gab das Zn am Elektrometer —29·0
Zn " " " " " Pt " " +29·0

Nun wurde mit dem Zinke noch ein Condensator verbunden und abermals beobachtet. Es ergab sich, wenn das

Pt abgeleitet war am Zn —45·0
Zn " " " Pt +45·0

Wurden die Condensatorplatten einander noch weiter genähert, so ergab das

Zn nach Ableitung des Pt = —56·0
Pt " " " Zn = +56·0

Es wachsen also die Werthe bei Vergrösserung von c, doch so, dass sie an beiden Polen der Grösse nach einander gleich bleiben.

Würde man durch noch weitere Verstärkung des Condensators die Capacität des Zinks unendlich gross gegen die Capacität des Elektrometers machen, so würde man schliesslich die einem Smee'schen Elemente entsprechenden Werthe ±64·5 erhalten. Man kann dies aber selbstverständlich nicht auf die Weise erreichen, dass man das Zink statt mit dem Condensator, direct mit der Erde verbindet, weil dann zum Laden und Entladen dieses unendlich grossen Conductors auch eine unendliche Zeit erforderlich wäre.

Aus dem Vorstehenden wird man, wie ich glaube, entnehmen, dass die Formeln I und II alle Erscheinungen der sogenannten freien Spannung, soweit man dieselben mit dem Elektrometer verfolgen kann, voraus zu bestimmen gestatten, und dass dieselben mit den bisherigen Erfahrungen in vollem Einklange stehen. Das freilich geht aus ihnen nicht hervor, dass die Spannungen einer offenen Säule an beiden Polen $+{}^1/_2\,S$, respective $-{}^1/_2\,S$ betragen müssen, wenn deren elektromotorische Kraft gleich S ist; dieser Satz, der leider noch so vielfach vertreten wird, ist aber falsch.

Ich will nun daran gehen durch Experimente den von der chemischen Theorie geforderten Satz zu beweisen, dass in einer Kette überall dort und nur dort das Potential einen Sprung erleidet, wo eine chemische Reaction stattfindet. Zu diesem Zwecke sollen zunächst die Potentiale an den verschiedenen Punkten eines offenen Elementes untersucht werden, und zwar wollen wir der Einfachheit wegen, wieder mit dem Smee'schen Elemente beginnen.

Da man in diesem nur eine einzige Stelle des chemischen Angriffes hat und da, wie die Eingangs mitgetheilten Condensatorversuche zeigen Pt|H_2O gleich Null ist, so wird in einem solchen Elemente das Potential auch nur an der Berührungsstelle von Zink und Wasser unstätig sein können. Das ergibt auch die Erfahrung. Leitet man das Zink eines offenen und ganz isolirten Smee'schen Elementes zur Erde, so gibt das Platin, wenn mit dem Elektrometer verbunden, den vollen Werth S an. Dasselbe erhält man aber natürlich auch wenn man durch einen indifferenten Draht (Platin) irgend einen anderen Punkt des Wassers zum Elektrometer leitet. Es ändert sich also das Potential um seinen ganzen Betrag S an der Berührungsstelle von Zink und Wasser.

Verbindet man irgend einen Punkt der Flüssigkeit durch einen Platindraht mit der Erde, und leitet man dann auch das Zink ab, so gibt der Platinpol Null; leitet man dagegen letzteren ab, so erhält man am Zink $-S$, ein Beweis, dass nur zwischen Zink und Wasser, nicht aber zwischen Wasser und Platin das Potential sich ändert. Beim Smee'schen Elemente sind diese Dinge vollkommen selbstverständlich und ich erwähne sie nur der Vollständigkeit wegen; anders verhält es sich aber bei den Elementen mit zwei Flüssigkeiten, etwa dem Daniell und Grove. Bei diesen

hat man nicht mehr eine einzige Stelle des chemischen Angriffes, sondern deren zwei, es muss daher die Potentialfunction in jedem solchen Elemente zweimal eine Unstätigkeit aufweisen.

Es wurde zunächst ein offenes Daniell'sches Element untersucht.

X. Versuch.

Das Zink tauchte in eine Thonzelle mit angesäuertem Wasser, die in einem weiteren Gefässe mit Kupfervitriollösung stand. In Bezug auf die chemischen Vorgänge in dieser Combination möchte ich Folgendes bemerken: In der Thonzelle wird jedenfalls $ZnSO_4$ gebildet und dafür H_2 frei; man nimmt aber gewöhnlich an, dass dieser H_2 bis zum positiven Pol gelangt und dort Cu reducirt. Ich glaube, man muss aber diese Vorgänge, mit Ausnahme der primären Wasserzersetzung, lediglich als ein Product der Elektrolyse des eigenen Stromes ansehen. Beim Smee'schen Elemente z. B. wird durch den am Platin eintretenden negativen Strom das Wasser zersetzt, H_2 ausgeschieden und der so durch die Elektrolyse frei gewordene Sauerstoff oxydirt dann den am Zink primär entwickelten Wasserstoff, so dass es scheint, als sei dieser mit dem positiven Strome vom Zink zum Platin gewandert. Dass durch diese Elektrolyse das Potential am Platin keine Unstetigkeit erleiden kann, ist klar, denn eine solche könnte nur in Folge auftretender Polarisation sich zeigen, diese aber ist ihrem Wesen nach an die Rückbildung des zersetzten Elektrolyten gebunden und eine solche kann in gar keinem galvanischen Elemente eintreten, wie eine einfache Überlegung zeigt. Ebenso verhält sich die Sache auch im Daniell'schen und jedem anderen Elemente. Aus dem gleichen Grunde kann auch hier die Ausscheidung des Cu am positiven Pol keinen Einfluss auf den Gang der Potentialfunction haben, da dasselbe keinen Anlass zu irgend einer chemischen Reaction gibt. Man wird erkennen, dass, da in keinem Elemente eine Polarisation existiren kann, schon der minimalste Strom zur Einleitung der Elektrolyse im Elemente genügt.

Es wird demnach im Daniell'schen Elemente durch die Elektrolyse des eigenen Stromes zunächst im Wasser an der einen Grenzfläche, dem Zink, O ausgeschieden, der sich mit dem primär entwickelten H_2 verbindet, und an der zweiten Grenzfläche (H_2SO_4|$CuSO_4$) H_2. An eben dieser Grenze wird aus der Kupfervitriol-

lösung O, SO_2 und am positiven Pol Cu abgesetzt. Es bildet sich also um den positiven Pol allmälig H_2SO_4 unter Abscheidung von Cu. In Bezug auf die Arbeitswerthe ist das dasselbe, als würde der freie H_2 aus der Kupfervitriollösung direct Cu reduciren.

Wir werden demnach im Daniell zwei Quellen von elektromotorischer Kraft haben: Erstens an der Trennungsfläche von Zink und Wasser und zweitens beim Übergang vom Wasser in die Kupfervitriollösung. Die erstere entspricht einem Smee'schen Elemente $Zn|H_2SO_4$, letztere einem Elemente $H_2|CuSO_4$. In ersterem wird Zn oxydirt unter Reduction von Wasserstoff, in letzterem wird Wasserstoff oxydirt unter Reduction von Kupfer. Die beiden Elemente sind also hinter einander geschaltet und ihre elektromotorischen Kräfte summiren sich. Es ist

$$D = S + H_2|CuSO_4.$$

Man kann die beiden Summanden des Werthes für D leicht einzeln durch den Versuch bestimmen.

Der Zinkpol des offenen Daniell'schen Elementes wurde zur Erde geleitet und der Kupferpol ans Elektrometer; dieses gab +47, +47, +47. Es war also $D = 47$.

Nun wurde das Cu wieder isolirt und das Wasser in der Thonzelle durch einen indifferenten Platin-Draht, der vorher abgeleitet wurde, mit dem Elektrometer verbunden; dieses zeigte nun +35, +35.

Es ist also $S = 35$, denn der jetzt beobachtete Werth ist nichts weiter als $Zn|H_2SO_4$, das ist eben ein Smee. Auch gibt $\frac{35}{47} = 0{\cdot}74$, also nahezu den theoretischen Werth (0·73) für S.

Um nun auch die Grösse des zweiten Elementes $H_2|CuSO_4$ zu finden, wurde der ableitende Draht im Wasser belassen, aber das Zink aus der Flüssigkeit gehoben und möglichst schnell das Cu am Elektrometer geprüft. Es ergab sich +10, +9·5, +9·5.

Die Differenz $D - S$ sollte $= 47 - 35 = 12$ sein. Dass sie in Wirklichkeit etwas kleiner gefunden wurde, ist erklärlich, denn der Wasserstoff welcher, so lange das Zink im Wasser steht, am Platin und im Wasser frei wird, ist beschränkt und wird, nach Entfernung des Zinkes, durch die Reduction des Cu rasch consumirt. Da nun die Capacität des Elektrometers verhältnissmässig gross ist, so muss der Werth $H_2|Cu SO_4$ etwas zu klein gefunden

werden. Es tritt hier ganz dasselbe ein, wie etwa bei der Polai-r sation der Platinplatten in einem Wasservoltameter, die auch nach dem Öffnen des primären Stromes sehr schnell absinkt und zwar in dem Maasse als der vorhandene Wasserstoff verschwindet.

Lässt man den das Wasser ableitenden Platindraht etwa 1 Minute lang mit dem Kupfer verbunden, so ist jede Potentialdifferenz zwischen ihnen verschwunden, da dann eben der ganze Wasserstoffvorrath schon zur Reduction verbraucht ist, es also an jeder weiteren chemischen Action mangelt. Ob nun der Wasserstoff, bevor er das Kupfer reducirt am Platin haftet, oder frei im Wasser vertheilt ist oder beides zugleich, das ist vollkommen gleichgiltig; das was man die Kraft eines Daniell nennt, oder die Potentialdifferenz der beiden Pole eines solchen Elementes, ist gleich der Summe der Kräfte eines Smee'schen und eines Wasserstoff-Kupfervitriollösungs-Elementes.

XI. Versuch.

Dasselbe Experiment wurde auch mit einem Grove'schen Elemente gemacht. Die Thonzelle mit dem Zink und angesäuertem Wasser taucht in ein weiteres Glasgefäss mit Salpetersäure. Das Zink war wieder zur Erde geleitet. Wurde der positive Pol — das in die Salpetersäure tauchende Platin — mit dem Elektrometer verbunden, so gab dieses +82, +82, +82. Es ist also $G = 82$.

Jetzt wurde wieder bei isolirtem positivem Pol das Wasser in der Thonzelle durch einen Platindraht mit dem Elektrometer verbunden und gefunden: +35, +35, +35. Somit $S = 35$ wie früher. Wurde dann dieser Platindraht zur Erde geleitet und das Zink ganz aus der Flüssigkeit gehoben, so zeigte jetzt der positive Pol die Spannung: +43, +42·5, +43.

Also ist $H_2|HNO_3 = 43$ beobachtet. Die Differenz $G—S$ würde dafür den etwas grösseren Werth $82—35 = 47$ ergeben. Der Grund dieser kleinen Differenz ist derselbe wie im vorhergehenden Versuche beim Daniell'schen Elemente.

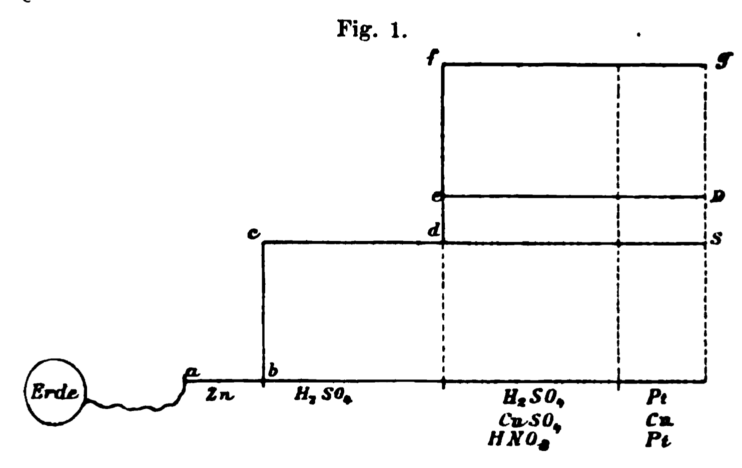
Man sieht, dass der Werth des Elementes $H_2|HNO_3$ nicht unbeträchtlich grösser ist, als der von S, was auch aus der Betrachtung der respectiven Verbindungswärmen sich ergibt. Beim Grove'schen Elemente hat also die grössere Hälfte der ganzen elek-

tromotorischen Kraft ihren Sitz an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten; allein man hat die Ursache derselben nicht in dem Contacte dieser Flüssigkeiten zu suchen, was sich schon daraus ergibt, dass diese ganze elektromotorische Kraft sofort verschwindet, wenn man das Platin im Wasser mit dem in der Salpetersäure nur auf ganz kurze Zeit verbunden hatte. Es ist demnach

$$G = S + \mathrm{H_2|HNO_3}.$$

Auf dieselbe Weise liessen sich natürlich auch alle anderen Elemente untersuchen und gleichsam in ihre Bestandtheile zerlegen; in dem folgenden Schema (Fig. 1) sind die Diagramme der Potentialfunction für die drei Elemente Smee, Daniell und Grove dargestellt, wenn die Elemente offen und am Zinkpole abgeleitet sind.

Fig. 1.



Es bezieht sich die Linie *abcd*S auf das Smee'sche, *abcdeD* auf das Daniell'sche, *abcdfg* auf das Grove'sche Element. Die Grössenverhältnisse der Potentialdifferenzen sind der Wirklichkeit entsprechend gezeichnet.

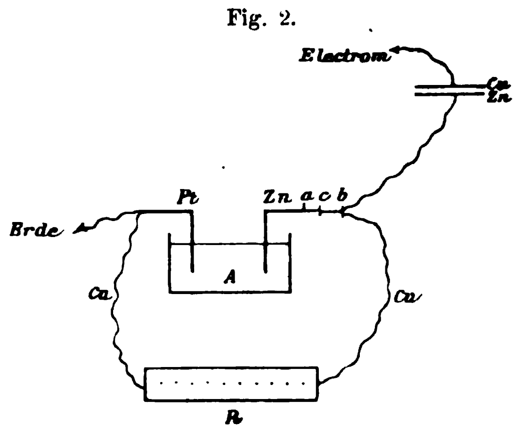
Ich gehe nun an die Untersuchung des Potentialgefälles in einem geschlossenen Elemente. Nach der chemischen Theorie treten durch das Hinzufügen des Metallcontactes keine weiteren Complicationen ein, die Contacttheorie sieht dagegen gerade in diesem einen integrirenden Bestandtheil des galvanischen Elementes. Obgleich ich nun schon anderweitig den Nachweis geliefert habe, dass die Metallcontacte an der Bildung einer elektro-

motorischen Kraft keinen Antheil haben, so will ich hier nochmals einen directen Beweis dieses Satzes liefern.

XII. Versuch.

Ein Smee'sches Element *A* (Fig. 2) war am Platinpol abgeleitet, und ausserdem durch einen grossen Widerstand *R* von

Fig. 2.



5000 S. E. geschlossen. Im Punkte *c* war die Verbindung des Zinkes und Kupfer durch Löthung hergestellt. Nach der Contacttheorie musste das Potential im Punkte *c* einen Sprung entsprechend Zn|Cu machen, nach der chemischen Theorie dagegen muss es in sämmtlichen metallischen Verbindungen stetig sein. Um dies zu prüfen, könnte man einfach die Punkte *a* oder *b*, die zu beiden Seiten der Contactstelle liegen, mit dem Elektrometer verbinden. Man bekommt bekanntlich in diesem Falle die gleichen Ausschläge, wie dies schon von R. Kohlrausch bemerkt wurde, wenngleich derselbe sich, in Ermanglung eines empfindlichen Elektrometers, einer etwas umständlicheren Methode bedienen musste. Diese Gleichheit der Ausschläge für die Punkte *a* und *b* wurde von Kohlrausch aber nur für eine scheinbare genommen, dadurch bedingt, dass in Folge der Berührung dieser Punkte mit dem dritten Körper *M* in die Messung einmal noch der Werth Zn|M, das andere Mal aber Cu|M eingeführt wurde. Die Differenz beider Änderungen ist eben Cu|Zn und dadurch müsste der Werth Zn|Cu im Punkte *c* scheinbar verschwinden. Diese Darstellung ist vom Standpunkte der Contacttheorie aus

vollkommen correct, allein es lässt sich mit Hilfe der Inductionsmethode zeigen, dass auch ohne Anwendung eines dritten Metalles *M* der Werth Zn|Cu im Punkte *c* verschwindet.

Verbindet man mit dem Elektrometer einen Zn|Cu-Condensator, und schliesst denselben in sich unter gleichzeitiger Ableitung zur Erde, so gibt das Elektrometer nach Unterbrechung dieser Erdleitung keinerlei Ausschlag an. Verbindet man nun den Punkt *a* (Zink) mit der Zinkplatte des Condensators, so ladet sich diese bis zum Potentiale von *a* und inducirt in Folge dessen in der Kupferplatte eine gewisse Menge Elektricität. Der Erfolg davon war ein Ausschlag $= -31$. Wurde nun, ohne an der Stellung des Condensators etwas zu ändern, und nachdem derselbe wieder in sich geschlossen und zur Erde abgeleitet wurde, der Punkt *b* mit der Kupferplatte und die Zinkplatte mit dem Elektrometer verbunden, so war der Ausschlag abermals $= -31$. Dasselbe ist der Fall, wenn man den Punkt *a* zur Kupferplatte, oder *b* zur Zinkplatte leitet, unter allen Umständen gibt das mit der anderen Condensatorplatte verbundene Elektrometer den Ausschlag $= -31$ an. Es ist dies aber nur möglich, wenn Zn|Cu $= 0$ ist.

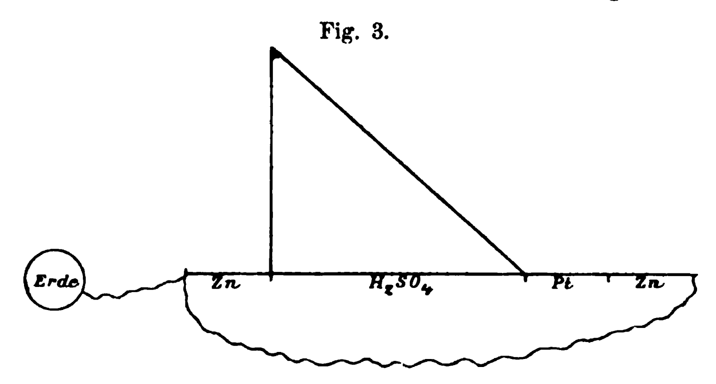
Wir werden demnach alle Sprünge der Potentialfunction im Elemente selbst zu suchen haben und nicht im äusseren Schliessungsbogen, sofern dieser metallischer Natur ist.

XIII. Versuch.

Es soll der Gang des Potentials in einem geschlossenen Smee'schen Elemente ermittelt werden. Zu dem Zwecke befanden sich das Zink und das Platin in getrennten Gefässen mit angesäuertem Wasser, die durch einen in capillare Enden ausgezogenen Bügel, der mit derselben Flüssigkeit gefüllt wurde, verbunden waren. Der Widerstand dieses Bügels ist als unendlich gross im Vergleiche mit den übrigen Widerständen der Schliessung zu betrachten. Das Zink, das zur Erde geleitet wurde, taucht in das Gefäss *A*, das Platin in das Gefäss *B*. Äusserlich wurde das Element durch einen kurzen Kupferdraht geschlossen Nach der chemischen Theorie müsste nun das Wasser im Gefässe *A* das Potential $+S$ haben, und dieses müsste im Bügel bis auf 0 absinken, welchen Werth das Wasser des Gefässes *B* anzeigen sollte.

Die Beobachtung ergab Folgendes: Wurde das Elektrometer durch einen Platindraht mit dem Wasser in *A* verbunden, so erfolgte ein Ausschlag = +35. Verband man aber das Elektrometer mit *B*, so sank der Effekt auf +3. Dass der Werth nicht vollständig 0 wurde, hat seinen Grund vielleicht darin, dass die Wasserstoffschichte am Platin einen Widerstand repräsentirt, der gegen den des Bügels nicht verschwindend ist. Von dieser Unregelmässigkeit abgesehen, zeigt das Potentialgefälle im geschlossenen Smee'schen Elemente die Form der Figur 3.

Fig. 3.



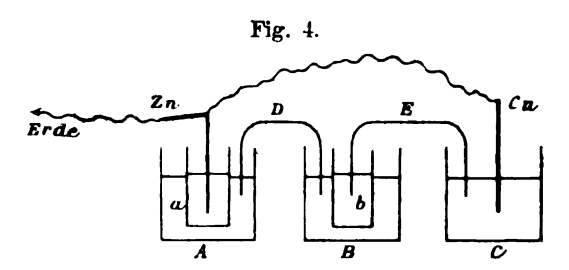
Im offenen Zustande gab das Element direct am Elektrometer geprüft, gleichfalls den Werth 35.

Da die Widerstände der äusseren Schliessung als verschwindend angenommen wurden, so fällt das Potentialniveau für diese mit der Nulllinie zusammen.

XIV. Versuch.

Es wurde gleicherweise ein Daniell'sches Element von beistehender Construction untersucht.

Fig. 4.



In der Thonzelle *a* befand sich das abgeleitete Zink und angesäuertes Wasser, in den Glasgefässen *A*, *B*, *C*, in der Thonzelle, *b*, sowie in den capillaren Bügeln *D* und *E* befand sich Kupfervitriollösung.

Verbindet man nun das Elektrometer mittelst eines Kupferdrahtes successive mit den einzelnen Gefässen, so erhält man die folgenden Werthe:

$$C = 0,\ 0,\ 0$$
$$B = +28,\ +28,\ +28$$
$$b = +28,\ +28,\ +28$$
$$A = +53,\ +53,\ +53$$
$$a = +39,\ +39,\ +39.$$

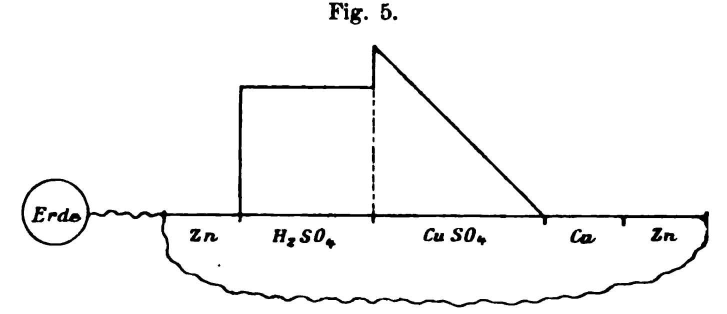
Die Prüfung von *a* kann auch mittelst eines Platindrahtes geschehen. Bei directer Prüfung des Daniell ergab sich $D = 53$, also etwas mehr wie bei den vorausgegangenen Versuchen, da die Empfindlichkeit des Elektrometers, namentlich im Sommer, im Laufe einiger Tage oft merklich variirt. Der Werth *a* entspricht einem Smee und es ist auch $\frac{39}{53} = 0{\cdot}73$, gleich der theoretischen Kraft eines solchen Elementes. Dass die Messungen für *b* und *B* gleich ausfielen, beweist, dass der Widerstand einer Thonzelle noch verschwindend klein ist gegen den der Bügel. Es ergibt sich somit ein Sprung des Potentiales im Werthe von *S* beim Übergang von Zink in Wasser, ferner ein solcher im Werthe von $D-S$ beim Übergang vom Wasser in die Kupfervitriollösung. Innerhalb eines jeden der Gefässe *a*, *A*, *B*, *b*, *C* behält das Potential einen constanten Werth, da ihre Widerstände gegen diejenigen der Bügel verschwinden. Nur in letzteren kann daher ein merkliches Gefälle vorhanden sein. Dass das Gefäss *C* den Werth Null ergibt, beweist wiederum die Richtigkeit der Ansicht, dass der positive Pol nur die Rolle einer übrigens indifferenten Ableitung spielt. Das Diagramm für ein solches Element, dessen Gesammtwiderstand sich auf die Kupfervitriollösung beschränkt, zeigt die folgende Figur 5.

XV. Versuch.

Auch für ein Grove'sches Element wurden die analogen Messungen gemacht. Zwei Gefässe *A* und *B* waren mit Salpeter-

säure gefüllt und durch einen eben solchen capillaren Bügel verbunden. In *B* tauchte das Platin, in *A* eine mit H_2SO_4 gefüllte Thonzelle *a* und in diese das zur Erde geleitete Zink. Zink und

Fig. 5.



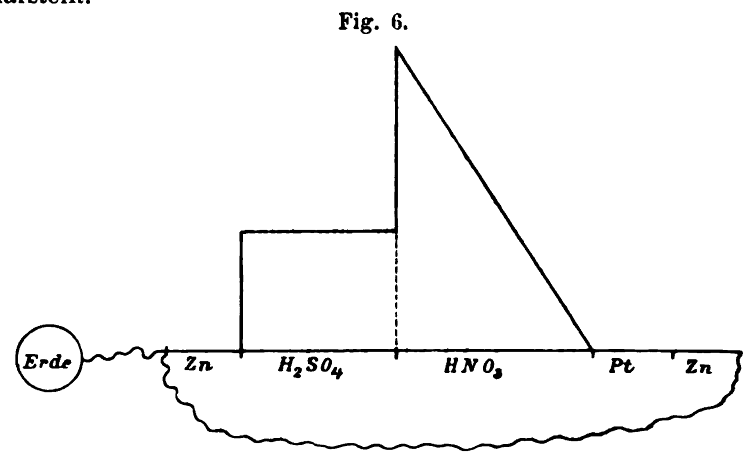
Platin waren ausserdem metallisch verbunden.

Der ganze wesentliche Widerstand der Schliessung lag also hier wieder in der Salpetersäure (Bügel). Wurde nun das Elektrometer durch einen Platindraht successive mit *a*, *A*, *B* verbunden, so ergab sich für

$$a = +32,\ 32,\ 32,$$
$$A = +82,\ 82,\ 82,$$
$$B = +0,\ 0,\ 0.$$

Es repräsentirt also wieder das Gefäss *a* ein Smee'sches Element, zu dem sich an der Grenzfläche von Wasser und Salpetersäure der Werth $H_2|HNO_3$ addirt. Das ganze Gefälle des Potentiales liegt wieder in der Salpetersäure, wie es Figur 6 darstellt.

Fig. 6.

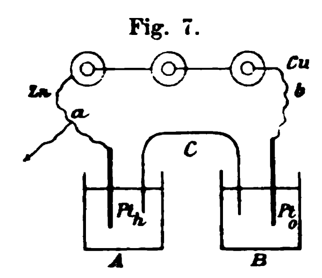


Nachdem das Potentialgefälle in einem geschlossenen Elemente ermittelt ist, lässt sich auch leicht der Fall übersehen, wo in den Schliessungskreis ein Voltameter eingeschaltet ist, in dem sich durch die Elektrolyse eine Polarisation entwickelt.

XVI. Versuch.

Es wurde ein Voltameter nach dem beistehenden Schema (Fig. 7) zusammengestellt. In A und B und im Bügel C befand sich angesäuertes Wasser. Der Zinkpol einer Batterie von drei Daniell's war zur Erde geleitet und mit dem Pt in A verbunden, der Kupferpol mit dem Pt in B. Durch die Elektrolyse wird in B Sauerstoff, in A Wasserstoff entwickelt. Der Widerstand von C war wieder als unendlich gross gegen die übrigen zu betrachten.

Fig. 7.



Wurden nun die verschiedenen Gefässe und Zuleitungsdrähte mittelst eines Platindrahtes mit dem Elektrometer verbunden, so ergab sich:

$$
\begin{aligned}
b &= +135,\ 135,\ 135 \\
B &= +130,\ 129,\ 130 \\
A &= +\ 64,\ \ 64,\ \ 64 \\
a &= \quad 0,\ \ \ 0,\ \ \ 0.
\end{aligned}
$$

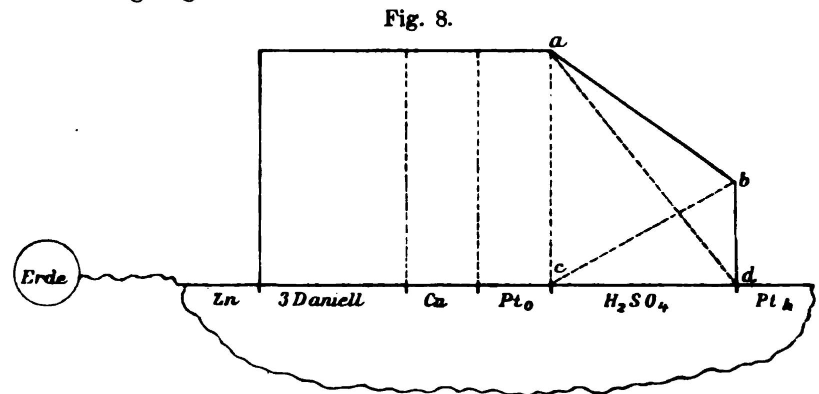
Und in einem zweiten Versuch mit vier Daniell'schen Elementen:

$$
\begin{aligned}
b &= +180.\ 180 \\
B &= +178,\ 179 \\
A &= +\ 68,\ \ 69 \\
a &= \quad 0,\ \ \ 0.
\end{aligned}
$$

Man sieht, dass das Potential beim Übergang von B in b keinen Sprung macht — die kleinen Differenzen des ersten Versuches dürften Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sein — wohl aber beim Übergang von A in a. Wenn man sich das Diagramm der Potentialfunction construirt, so sieht man, dass letzterer Werth eben der der Polarisation ist. In der folgenden Figur 8 ist dieses Diagramm dargestellt, doch ist der Einfachheit wegen der Werth

aller drei, respective vier Daniell's in eine einzige Ordinate zusammengezogen.

Fig. 8.

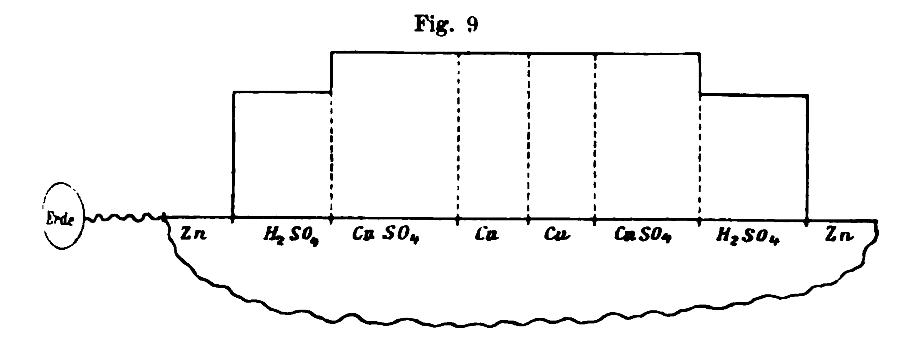


Der Wasserstoff, der die Elektrode Pt_h bedeckt, wirkt bei Anwesenheit von Sauerstoff so wie das Zink in einem Elemente. Da das Pt, auf welchem es fest haftet, das Potential 0 hat, so wird daher bei Verbrennung des Wasserstoffes die angrenzende Flüssigkeitsschichte ein dem Werthe $H_2|O$ entsprechendes positives Potential annehmen. Ist der andere Pol, Pt_0, auch abgeleitet, so würde demnach das der Polarisation allein zukommende Gefälle im Voltameter gleich *bc* sein, und dies beobachtet man eben als Polarisationsstrom, sobald man den primären unterbricht und Pt_0 mit Pt_h verbindet. Wäre dagegen im Voltameter gar keine Polarisation vorhanden, so müsste das Gefälle des primären Stromes durch *ad* dargestellt sein. (Es ist dabei vorausgesetzt, dass, wie es beim Versuche ja der Fall war, der Widerstand des Voltameters sehr gross ist gegen den der übrigen Schliessung.) Wirkt nun gleichzeitig der primäre und der Polarisationsstrom, so ist das Resultat der Superposition beider eben das Gefälle *ab*, wie es auch wirklich beobachtet wurde. Was das numerische anlangt, so wurde die Polarisation — im Diagramm die Linie *bd* — gleich 64, respective 68 gefunden; da nun der Werth eines Daniell = 45 war, wie sich aus den Messungen an *b* ergibt, so betrug die Polarisation 1·43, respective 1·51 Daniell, was mit den bekannten Werthen dieser Grösse übereinstimmt.

XVII. Versuch.

Beschickt man das Voltameter nur mit dem Strome eines einzelnen Daniell'schen Elementes, so sollte die Polarisation gleich 1 Daniell werden und es müsste das ganze System an allen Flüssigkeitspunkten das Potential 1 D. aufweisen. Es lässt sich aber das praktisch nicht leicht ausführen, weil in Folge der elektrolytischen Convection die Polarisation stets etwas unter 1 D. bleibt. Wäre das aber nicht der Fall, dann hätte man einfach zwei Daniell's gegeneinander geschaltet, und man kann den Fall daher auch auf diese Weise imitiren. Wurden zwei Daniell's mit den gleichnamigen Polen verbunden und die Zinkpole zur Erde geleitet, so zeigte das mit den Kupferpolen verbundene Elektrometer den Werth +45 an, also 1 D., wie es auch vorauszusehen ist. Das Diagramm dieser Combination gibt die folgende Fig. 9.

Fig. 9



XVIII. Versuch.

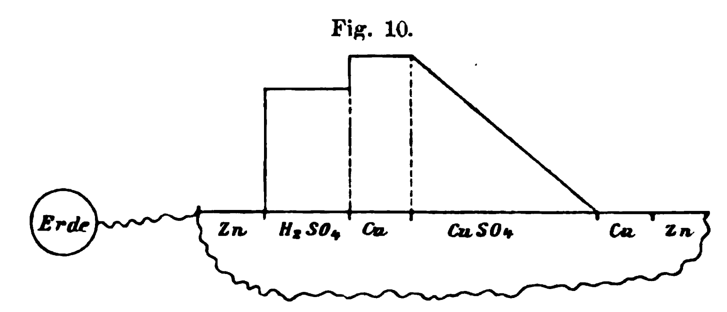
Schliesslich will ich noch den Fall erwähnen, wo die Polarisation im Voltameter gleich Null ist. Es wurde der Zinkpol eines Daniell abgeleitet, und von beiden Polen weg Kupferdrähte in die zwei Gefässe eines Voltameters geführt. In beiden befand sich Kupfervitriollösung und beide waren durch einen capillaren Bügel verbunden, so dass wieder der Gesammtwiderstand des Kreises durch diesen repräsentirt erscheint. In das Gefäss *A* tauchte der mit dem Cu-Pol verbundene Draht *a*, in das Gefäss *B* der mit dem Zn-Pol verbundene Draht *b*. Wurde nun das Elektrometeter durch einen Kupferdraht successive mit den Gefässen oder Zuleitungsdrähten verbunden, so ergab sich:

$$b = \quad 0,\ 0$$
$$B = \quad 0,\ 0$$
$$A = +48,\ 48$$
$$a = +48,\ 48.$$

Das Daniell direct geprüft gab $D = 48$.

Es findet somit im Voltameter nirgends ein Sprung des Potentials statt (weil keine Polarisation auftritt), sondern es fällt das Potential in demselben wie in einem metallischen Leiter von gleichem Widerstande. Fig. 10 liefert das zugehörige Diagramm.

Fig. 10.



Die Resultate der vorstehenden Untersuchung stehen in directem Widerspruch mit der bisherigen Annahme einer Elektricitätserregung durch den Contact von Metallen und Flüssigkeiten; es wird daher nöthig erscheinen, die einschlägigen Arbeiten Anderer wenigstens so weit zu besprechen, dass dieser Gegensatz erklärlich wird.

Die ersten, und man kann wohl sagen, die einzigen wirklich hervorragenden Arbeiten auf diesem Gebiete wurden von R. Kohlrausch geliefert.[1] Es ist mir jedoch unter sämmtlichen Messungen Kohlrausch', mit Ausnahme einer einzigen, die bereits erwähnt wurde, keine bekannt, die mit meinen Bestimmungen im Widerspruch stünde; dass Kohlrausch die Messungen dennoch ganz anders interpretirte, kann bei dem damaligen Stande der Wissenschaft und der wissenschaftlichen Hilfsmittel kaum verwundern. Anders freilich verhält es sich mit jenen Beobachtungen, die seither über diesen Gegenstand von Anderen veröffentlicht wurden. Da sind zunächst die Messungen Ger-

[1] Poggend. Ann. Bd. LXXVIII. pag. 1. LXXIX, pag. 177. LXXXII, pag. 407.

land's.[1] Auch diese, die Spannung zwischen Metallen und Flüssigkeiten betreffend, wurden nach der Methode von Kohlrausch mit dem Condensator ausgeführt; aber sonderbarerweise bemerkt Gerland zum Schlusse seiner Abhandlung, dass es ihm nicht gelingen wollte, die Differenz eines Metalles mit einer Flüssigkeit zu bestimmen, wenn der Draht, der Metall- und Flüssigkeitsplatte verband aus derselben Substanz bestand, wie die Metallplatte. Er musste diesen Draht stets aus einem Hilfsmetalle wählen und von dem so gewonnenen Werth die anderweitig bestimmte Differenz beider Metalle abziehen. Solcherweise erhaltene Resultate können doch unmöglich Anspruch auf Richtigkeit erheben!

Gerland sagt selbst, dass er sich von dem Grunde dieser Erscheinung keine Rechenschaft geben konnte; ich glaube, nach einer Methode, von der man sich keine Rechenschaft geben kann, exacte Messungen machen zu wollen, ist ein ziemlich müssiges Beginnen.

Auch die in neuerer Zeit erschienenen umfangreichen Arbeiten von Ayrton und Perry[2] können meines Erachtens nicht dazu beitragen, die Frage nach der Contactwirkung von Metallen und Flüssigkeiten ins Reine zu bringen. Ich würde auf die Methode, nach welcher die Resultate gewonnen wurden, näher eingehen, wenn nicht letztere selbst schon jedes Zutrauen zu dieser Methode verscheuchen würden.

Ich will nur die folgenden Zahlen anführen, die von Ayrton und Perry gegeben wurden.

Für den Werth $Zn|H_2O$ wurden als Mittelwerthe aus je zehn Beobachtungsreihen, in Volts ausgedrückt die folgenden Zahlen erhalten

+0·088
+0·156
—0·105.

Ebenso für $Cu|H_2O$ die Werthe

+0·269
+0·100
+0·150

[1] Poggend. Ann. CXXXIII, pag. 513. CXXXVII.

[2] Phil. Trans. of the R. S. 1880. I.

Ich glaube eine Methode, die derartige Mittelwerthe liefert, ist überhaupt nicht im Stande, eine Sache ins Klare zu bringen.

Für $Pt|H_2O$ finden *A.* und *P.* den Werth +0·310 und für $Pt|HNO_3$ den Werth +0·672, während doch beide Werthe gleich Null sind.

Jedenfalls dürften die Herrn Ayrton und Perry den Zweck, den sie sich bei ihrer Arbeit steckten, nämlich die von Kohlrausch erhaltenen Werthe nach einer verbesserten Methode zu corrigiren, nicht erreicht haben.

Es ist schliesslich in jüngster Zeit eine Arbeit von Hoorweg[1] erschienen, in welcher bewiesen werden soll, dass alle Wirkungen der galvanischen Kette auf die Contactwirkung zurückzuführen sind.

Es ist die ganze Arbeit so oberflächlicher Natur, dass ich mich nicht für verpflichtet halte, auf deren Einzelheiten einzugehen; ich will mich darauf beschränken, einige thatsächliche Unrichtigkeiten zu bemerken.

Da Hoorweg die Thermoströme als das Resultat einer durch die Temperatur geänderten Contaktwirkung ansieht, so sucht er auch den Nachweis zu erbringen, dass die Ladung eines Condensators aus zwei verschiedenen Metallen sich mit der Temperatur ändere, und führt folgendes Beispiel an. Ein Condensator aus Messing und Wismuth gab bei einer Temperatur von 18° die Ladung 5·9, bei 30° dagegen 9·5. „Auch mit Zink", fährt Hoorweg fort, „erhielt ich ähnliche Resultate, so dass ohne Zweifel die elektrischen Differenzen mit der Temperatur zunehmen".

Obgleich ich die Richtigkeit dieses Versuches mit Wismuth nicht glaube, so kann ich doch das Gegentheil nicht behaupten, da ich nicht in der Lage war, mit Wismuth zu operiren; allein, dass das Zink ähnliche Erscheinungen zeige, dem muss ich auf das Entschiedenste widersprechen. Ich habe mich auf das Genaueste davon überzeugt, dass man die Contactstelle eines Zink-Platin-Condensators bis über 100° erwärmen kann, ohne an der Ladung desselben etwas irgend Merkbares zu ändern, von solchen Unterschieden ganz zu schweigen, wie sie Hoorweg gefunden hat.

---

[1] Wied. Ann. Bd. IX. pg. 552.

Ferner findet es Hoorweg mit der chemischen Theorie ganz unvereinbar, dass eine Combination Pb|H_2O|Cu einen Strom gibt, da doch gar kein chemischer Angriff vorhanden ist, indem die Verbrennungswärme des Wasserstoffes grösser ist, als die des Blei's und die des Kupfers. Hoorweg vergisst hierbei aber ganz auf den im Wasser gelösten freien Sauerstoff, der das Blei stärker angreift, als das Kupfer, wesshalb eben der Strom im Wasser vom Blei zum Kupfer geht. Hoorweg könnte auf dieselbe Weise die gänzliche Unrichtigkeit des Princips von der Erhaltung der Kraft beweisen, da der Strom eines Daniell'schen Elementes durch ein Wasservoltameter mit Platinelektroden geht, obgleich zur Zersetzung des Wassers mehr Wärme erforderlich ist, als ein Daniell zu liefern vermag. Es ist eben hier wieder der freie Sauerstoff, der diese scheinbare Unregelmässigkeit bewirkt. Aber Hoorweg scheint die Existenz der elektrolytischen Convection nicht zu kennen; es müsste ihm sonst aufgefallen sein, dass sowohl ein solcher durch elektrolytische Convection bestehender Strom, als auch der von ihm citirte des Elementes Pb|H_2O|Cu nur so lange dauert, als freier Sauerstoff im Wasser vorhanden ist.

Schliesslich stellt Hoorweg folgende fünf Sätze auf:

a) „Überall, wo zwei Leiter in Berührung kommen, hat die Wärmebewegung Entwicklung von Elektricität zur Folge. Daher tritt zwischen beiden Stoffen eine constante elektrische Differenz auf.“

b) „Ist in einer geschlossenen Kette die Gesammtsumme der Potentialdifferenzen von Null verschieden, so tritt in dieser Kette ein andauernder elektrischer Strom auf.“

c) „Dieser Strom existirt auf Kosten der Wärme an dem einen Theile der Contactpunkte und hat Wärmeerzeugung im anderen zur Folge.“

d) „Alle Volta'schen Ströme sind Thermoströme.“

e) „Die chemische Wirkung in der Säule und den Zersetzungsapparaten ist eine Folge des galvanischen Stromes.“

Hierzu habe ich nur zu bemerken, dass Satz *b)* selbstverständlich, und Satz *a)*, *c)*, *d)* und *e)* falsch ist.

Wenn man die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung zusammenfasst, so kommt man zu folgendem Schlusse:

1. Eine Contactkraft zwischen Metallen und Flüssigkeiten existirt nicht.
2. Nur an jenen Berührungsstellen, an welchen eine chemische Action eintritt, ist der Sitz einer elektromotorischen Kraft.
3. Aus dieser Ansicht lassen sich die Spannungserscheinungen, die wir sowohl an offenen, als an geschlossenen Elementen wahrnehmen, vollständig entwickeln.

Bedenkt man ferner noch, dass für die Nichtexistenz einer Contactkraft zwischen Metallen bereits der Nachweis geliefert wurde, und dass auch das ganze Gebiet der Polarisationserscheinungen sich von diesem Standpunkte aus vollkommen aufklärt, so ist man, wie ich glaube, zu dem Ausspruche berechtigt, dass die chemische Theorie nicht nur eine vollständige, sondern auch eine richtige Theorie des galvanischen Elementes liefert, während die Contacttheorie trotz allen Bemühens weder das Eine noch das Andere für sich in Anspruch nehmen kann.

Spectroskopische Untersuchungen.

Von Dr. G. L. Ciamician.

I. Abhandlung.

(Mit 5 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1880.)

Vor ungefähr anderthalb Jahren hatte ich die Ehre, der hohen Akademie eine kleine Note [1] zu überreichen, in welcher ich auf Grundlage des Studiums von Verbindungsspectren die Möglichkeit in Aussicht stellte, aus den Beziehungen, welche zwischen den Spectren verwandter Elemente bestehen, Schlüsse über die Natur der chemischen Urstoffe ziehen zu können.

Durch eingehenden Vergleich der Spectren von zwanzig Elementen bin ich jetzt in der Lage, die damals angedeuteten Betrachtungen weiter auszuführen.

Die vorliegende Abhandlung enthält, neben der endgiltigen Feststellung der Spectren der Kohlenstoffverbindungen, vergleichende Betrachtungen über die Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe, der Halogene, der Elemente der Stickstoffgruppe, der Elemente der Gruppen des Bors und Kohlenstoffs und der Erdalkalimetalle. Von den Spectren der andern Elemente, also namentlich der schweren Metalle, wird in einer nächsten Mittheilung die Rede sein.

A. Die Spectren der zusammengesetzten Radicale.

Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass zwischen den Spectren der Elemente einer natürlichen Gruppe einfache Beziehungen bestehen, welche in dem Gesetze der Homologie [2]

[1] „Spectroskopische Untersuchungen", Akad. Ber. 1879, II. Bd., 70, Jänner-Heft.

[2] Siehe: Ciamician, „Über die Spectren der chemischen Elemente und ihre Verbindungen", Akad. Ber. 1877, II. Bd., 76, Juli-Heft, und:

ihren Ausdruck finden, lag es nahe, nachzusehen, ob auch Verbindungsspectren ähnliche Beziehungen aufweisen würden, und namentlich schien es von besonderem Interesse, zu untersuchen, ob zwischen dem Spectrum einer Verbindung und den Spectren der Componenten irgend welche Beziehung bestehen würde. Es erwiesen sich aber die Spectren der gesättigten Verbindungen alle als durchaus nicht mit den Spectren ihrer Bestandtheile vergleichbar.

Von der Vermuthung geleitet, dass vielleicht die Spectren der zusammengesetzten Radicale günstigere Resultate liefern würden, unternahm ich es, die Spectra der Kohlenstoffverbindungen eingehend zu studiren, da auf diesem Gebiete die ungesättigten Verbindungen eine grosse Rolle spielen und zahlreich vertreten sind.

Über die Spectren der Kohle und über Spectren von Kohlenstoffverbindungen findet man in der Literatur zahlreiche, aber meist sich widersprechende Angaben.

Watts[1] beschrieb (1869) vier verschiedene Spectren der Kohle, die er aus verschiedenen Kohlenstoffverbindungen erhalten konnte. Als erstes Spectrum betrachtete er das Spectrum des Leuchtgasgebläses, das zweite war das jetzige Kohlenoxydspectrum, das dritte ein Spectrum der Bessemerflamme und als viertes beschrieb er ein Spectrum, welches entsteht, wenn man im Kohlenoxyd- oder Kohlensäuregas einen starken elektrischen Funken durchschlagen lässt.

Schon wenige Jahre darauf zog er sein drittes Spectrum zurück, indem er es als mit dem Spectrum des Mangans identisch erkannte. Mittlerweile veröffentlichten A. Wüllner[2] die Spectren des Kohlenoxyds, der Kohlensäure und des Äthylens, Berthelot und Richard[3] das Spectrum des Acetylens, welches A. Wüllner einige Jahre früher für das Spectrum erster Ordnung des Wasserstoffs gehalten hatte.

„Über den Einfluss der Dichte und der Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen." Akad. Ber. 1878, II. Bd., 78, October-Heft.

[1] M. Watts, „On the Spectra of Carbon", Phil. Mag. 38, 349.

[2] Pogg. Ann. 144, 481.

[3] Compt. rend. 68, 1546.

Als im Jahre 1872 Schuster[1] gezeigt hatte, dass man durch metallisches Natrium eine Röhre von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreien kann, wiederholte Watts[2] seine Versuche und konnte wirklich sein zweites Spectrum der Kohle als dem Kohlenoxyd zukommend erklären.

Endlich veröffentlichten Thålen und Angström 1875 ein Linienspectrum der Kohle.[3]

Wie aus den Untersuchungen der erwähnten Autoren hervorgeht, und wie ich durch meine Untersuchungen bestätigen kann, besitzt der Kohlenstoff zwei von einander verschiedene Spectren, eines erster und eines zweiter Ordnung, und schliesst sich somit der allgemeinen Regel an, dass jedem Stoffe zwei Spectren zukommen. Von den Kohlenstoffverbindungen geben nur drei besondere Verbindungsspectra, und zwar: das Cyan, das Kohlenoxyd und das Acetylen.

Das Cyanspectrum kann nur durch die Cyanflamme hervorgebracht werden. Wenn man reines Cyangas in absolut trockene Wüllner'che Röhren einfüllt und bis auf Bruchtheile von Millimetern mit der Geissler'schen Luftpumpe verdünnt, so erhält man das gewöhnliche Kohlenstoffspectrum und das Stickstoffspectrum erster Ordnung. Enthält die Röhre nur die geringsten Spuren von Feuchtigkeit, so entstehen auch die Spectren von Kohlenoxyd und Acetylen. Lässt man den Inductionsfunken durch eine Röhre, welche Cyangas unter atmosphärischem Druck enthält, durchschlagen, so erhält man neben dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum die Linien des Stickstoffspectrums zweiter Ordnung.

Bei der Darstellung der Spectren von Kohlenoxyd und Acetylen muss die grösste Sorgfalt auf die Reinigung der Gase und der Röhre verwendet werden. Wenn man den Inductionsfunken durch die Gase bei gewöhnlicher Dichte durchschlagen lässt, so erhält man nur die Spectren der Componenten; allerdings ist zu bemerken, dass beim Kohlenoxyd nur bei Anwendung von starken Flaschenladungen, oder der Holtz'schen Maschine

[1] Phil. Mag. 44, 507.

[2] „Note on Carbon Spectra", Phil. Mag. 58, 456.

[3] Nova acta societatis scientiarum Upsalensis (3) 9, 1875.

auch die Linien des Sauerstoffes auftreten. Die Verbindungsspectra entstehen nur in sehr verdünnten Gasen. Enthält die Wüllner'sche Röhre, in welcher man das Kohlenoxyd zum Glühen bringt, die geringsten Spuren von Wasserdampf, so tritt neben dem Kohlenoxydspectrum und der rothen Wasserstofflinie, auch das Spectrum des Acetylens auf; wenn andererseits beim Acetylen, Methan, Äthylen oder irgend einem andern Kohlenwasserstoff nicht jede Spur von Feuchtigkeit entfernt ist, so entstehen neben dem Acetylenspectrum stets auch die Bänder des Kohlenoxyds. Es sind daher die verschiedenen Ansichten über die Spectren der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Deutung wohl begreiflich.

Zum Trocknen der Gase ist nur wasserfreie Phosphorsäure oder Schwefelsäure (von Bimsstein aufgesogen) brauchbar; Chlorcalcium lässt hier gänzlich im Stiche. Die Röhren können nicht durch blosses Durchleiten von trockener Luft und wiederholtes Auspumpen vom Wasserdampf befreit werden, sondern man muss während dieser Operationen das Rohr stark erhitzen, was allerdings bei Röhren, die mit Glasbähnen versehen sind, sehr unangenehm werden kann. In einer so vorgerichteten Röhre kann man das Spectrum des Kohlenoxyds und des Acetylens, jedes für sich gesondert, erhalten.

Alle anderen organischen Verbindungen [1] geben, wenn sie sauerstoffhaltig sind, in verdünntem Zustande nur diese beiden Spectra, und zwar beide gleichzeitig. Bei stickstoffhaltigen Verbindungen gesellt sich auch das Stickstoffspectrum erster Ordnung zu; Kohlenwasserstoffe zeigen alle nur das Acetylenspectrum. Bei gewöhnlicher Dichte geben alle organischen Verbindungen die Spectren ihrer Componenten, und zwar treten die Spectren des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs unter allen Umständen, die Linien des Sauerstoffs und Stickstoffs hingegen nur bei Anwendung von sehr starken Ladungen auf.

Eines Versuches muss ich hier noch erwähnen, welcher wegen seiner Eigenthümlichkeit mitgetheilt zu werden verdient, obwohl er wesentlich nichts Neues darbietet. Wenn man den

---

[1] Kohlensäure gibt nur das Kohlenoxydspectrum, und ich konnte nicht das Kohlensäurespectrum von Wüllner erhalten.

Funken einer Holtz'schen Maschine durch eine mit verdünntem Kohlenoxydgas gefüllte Geissler'sche Röhre überspringen lässt, so kann man, je nachdem man die Schlagweite der Maschine wählt und je nachdem man das Licht des verengten Theiles der Röhre oder jenes der erweiterten Enden derselben untersucht, nach Belieben das Spectrum des Kohlenoxyds, das Kohlenstoffspectrum erster und zweiter Ordnung und die Linien des Sauerstoffs erhalten. Wenn die Knöpfe der mit einer kleinen Leydnerflasche verbundenen Holtz'schen Maschine sich berühren, so gibt das grüne Licht des capillaren Mittelstückes nur das Kohlenoxydspectrum; entfernt man die Knöpfe nur ein wenig, so beginnt neben den Kohlenoxydbändern das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung aufzutreten, bis bei einer gewissen Schlagweite das Kohlenoxydspectrum durch das Letztere ganz verdrängt wird. Bei weiterer Entfernung der Knöpfe geht das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung in das zweiter Ordnung über, und endlich bei noch grösserer Funkenlänge treten auch die Sauerstofflinien auf. Das Licht, welches die erweiterten Theile der Röhre emittiren, ist immer jenes des glühenden Kohlenoxydes.

1. Das Spectrum des Cyans.

Das Cyanspectrum setzt sich aus zwei wesentlich verschieden aussehenden Hälften zusammen, von denen die minder brechbare aus vielen neben einander liegenden canellirten Bändern besteht, während die brechbarere drei von einander getrennte Liniengruppen aufweist. Diese Theilung des Cyanspectrums in zwei Hälften nach ihrem verschiedenen Aussehen gewinnt vollste Berechtigung, wenn man dasselbe mit den Spectren erster Ordnung der Componenten vergleicht. Die drei Liniengruppen der blau-violetten Hälfte sind homolog mit dem brechbareren Theile des gewöhnlichen Kohlenstoffspectrums, indem die Gruppen *C*, *D* und *E* des Cyanspectrums, den ebenso bezeichneten Gruppen des Kohlenstoffspectrums erster Ordnung entsprechen (Taf. III, Cyan- und Kohlenstoffspectrum erster Ordnung). Die minder brechbare Hälfte des Cyanspectrums andererseits entspricht den complicirten canellirten Streifen des allgemein bekannten Stickstoff-Spectrums erster Ordnung.

2. Das Spectrum des Kohlenoxyds.

Ebenso wie das Cyanspectrum lässt sich auch das Spectrum des Kohlenoxyds mit dem Spectrum der Kohle vergleichen, indem es dieselbe Anzahl schattirter Bänder wie das Kohlenstoffspectrum erster Ordnung enthält. Gleich beim ersten Blick (Taf. III, Kohlenoxyd) wird man erkennen, dass die einzelnen Bänder des gewöhnlichen Spectrums der Kohle (*A*, *B*, *C*, *D*, *E*) mit den gleichbezeichneten Kohlenoxydbändern homolog sind. Die Ähnlichkeit ist eine so grosse, dass namentlich bei kleinen, nicht sehr scharfen Spectralapparaten, die beiden Spectren leicht mit einander verwechselt werden können, um so mehr, als es bei starken Ladungen oft in Folge von Zersetzung vorkommt, dass einige Bänder des Kohlenstoffspectrums im Spectrum des Kohlenoxydes auftreten, nämlich das Band *E* und der erste Streifen des Bandes *C*. Diese Umstände mögen auch wohl dazu beigetragen haben, dass man so lange über die Existenz eines Kohlenoxydspectrums im Zweifel war.

Die Bänder des Kohlenoxydspectrums unterscheiden sich jedoch dadurch von jenen der Kohle, dass sie nicht canellirt sind. Ausser den genannten, mit der Kohle homologen Streifen enthält das Kohlenoxydspectrum noch schwächere Schattirungen (α, β, γ, δ), welche dem Kohlenoxyd allein eigenthümlich sind.

Am rothen Ende ist noch eine ziemlich starke, verschwommene Linie I_0 vorhanden, die einer Sauerstofflinie entsprechen könnte. Vom Sauerstoff kennt man nämlich kein Spectrum erster Ordnung; das sehr verdünnte Gas gibt auch ein Linienspectrum, welches sich sehr stark von jenem, welches bei gewöhnlicher Dichte entsteht, unterscheidet. Es enthält im rothen Felde nur eine Linie, während das vollständige Sauerstoffspectrum deren sehr viele aufweist. Diese rothe Kohlenoxydlinie könnte daher, da sie sich auch durch ihr Aussehen von den anderen, mit dem Kohlenstoff homologen Bändern *A*, *B*, *C*, *D*, *E* dadurch unterscheidet, dass sie nach beiden Seiten hin verschwommen ist, mit der rothen Linie des Spectrums des verdünnten Sauerstoffes verglichen werden.

Durch die Ausnahmsstellung des Sauerstoffes wird aber jedenfalls der Umstand, dass das Kohlenoxydspectrum mit

Sicherheit nur mit dem Kohlenstoffspectrum vergleichbar ist, verständlich.

Die Tragweite dieser merkwürdigen Eigenschaft der Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl ist leicht zu ermessen, wenn man erwägt, dass dieselben Beziehungen, welche zwischen den Spectren von Cyan und Kohlenoxyd und den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten bestehen, auch zwischen den Linienspectren der einzelnen Elemente einer natürlichen Gruppe herrschen. Wie man also aus den Verbindungsspectren dieser zwei Radicale, die, wie alle Verbindungsspectra überhaupt, Spectren erster Ordnung sind, in Folge ihrer Homologie mit den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten, diese letzteren aus dem Verbindungsspectrum erkennen kann; so wird man wohl aus der Homologie der Spectren zweiter Ordnung chemisch verwandter Elemente ähnliche Schlüsse ziehen können. Man wird nach dem Gesagten es wohl als keine gewagte Hypothese betrachten, wenn man annimmt, dass die Ursache der Homologie der Spectren der Elemente einer natürlichen Gruppe darin zu suchen sei, dass solche Elemente qualitativ aus gleicher Materie bestehen.

Die Thatsache, dass Zink und Cadmium, um ein einfaches Beispiel zu wählen, Spectren haben, in welchen jede Linie im Spectrum des einen Elementes ihre homologe in jenem des andern hat, könnte man, für sich genommen, mit Beibehaltung ihrer materiellen Verschiedenheit sich entweder dadurch erklären, dass man die Homologie als Folge ihres ähnlichen chemischen Verhaltens betrachten, oder indem man dieselbe, als durch physikalische Ähnlichkeiten, wie nahezu gleiche Schwingungsart der Atome und andere mehr, verursacht ansehen würde. Hingegen bleibt beim Cyan, welches sich weder in seinen chemischen, noch in seinen physikalischen Eigenschaften der Kohle oder dem Stickstoff ähnlich verhält für die Verwandtschaft der Spectren dieser drei Stoffe nur der eine Erklärungsgrund, dass eben die zwei Elemente im Cyan enthalten sind, und es erscheint daher wohl gerechtfertigt, die Homologie der Spectren chemisch verwandter Elemente dahin zu deuten, dass die Materie, die sie zusammensetzt, eine und dieselbe sei. Natürlich bleibt es vorläufig noch unbestimmt, ob die Atome der Elemente einer Gruppe heterogene oder homogene Bestandtheile enthalten; erst weiteren

Betrachtungen muss es vorbehalten bleiben, darüber Aufschluss zu geben.

3. Das Spectrum des Acetylens.

Das Spectrum des Acetylens ist nicht mit den Spectren der Kohle und des Wasserstoffs vergleichbar, es zeigt also nicht dieselben Charaktere, wodurch die Spectren des Kohlenoxyds und des Cyans für die vergleichende Spectralanalyse eine so hervorragende Stellung einnehmen, sondern schliesst sich dem allgemeinen Verhalten aller anderen Verbindungsspectren an. Die Ursache davon mag wohl darin liegen, dass die zwei eben besprochenen Radicale freie Valenzen haben.

Das Kohlenoxyd $= \overset{||}{C}O$ ist gewiss als eine ungesättigte Verbindung mit freien Valenzen zu betrachten, ebenso wird dem Cyan bei hoher Temperatur die einfache Formel $(CN)'$ zukommen; allein an ein frei bestehendes Radical $\overset{|||}{C}H$ wird wohl Niemand denken wollen und nur ein Spectrum von $\overset{|||}{C}H$ oder $\overset{||}{C}H_2$ und $\overset{|}{C}H_3$ dürfte die Eigenschaften des Spectrums von $\overset{||}{C}O$ und $\overset{|}{C}N$ wiederholen.

Das zuerst von Berthelot und Richard beobachtete Spectrum des Acetylens besteht aus vielen feinen, dicht neben einander stehenden Linien (Taf. III, Acetylen), die bei schwacher Vergrösserung sich so wie Bänder ausnehmen und namentlich im rothen und gelben Felde am stärksten sind. Es entsteht, wie erwähnt, immer, wenn man durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen in sehr verdünntem Zustand den Inductionsfunken durchschlagen lässt, und ebenso erhält man es auch, wenn man den Funken eines Inductionsapparates ohne Leydnerflasche zwischen Graphitelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, und zwar gibt nur die den geraden Funken umgebende Aureole unter diesen Umständen das Acetylenspectrum.

Auch auf andere, frei bestehende Radicale die Untersuchungen auszudehnen, war nicht möglich, da die nicht sehr zahlreichen hieher gehörigen Verbindungen, über welche die Chemie verfügt, nur die Spectren ihrer Componenten geben, indem sie vom elektrischen Funken zersetzt werden.

B. Die Spectren der chemischen Elemente.

1. Kohlenstoff und Silicium.

Der Kohlenstoff besitzt, wie fast alle Elemente, zwei Spectra, eines erster und eines zweiter Ordnung. Das Spectrum erster Ordnung ist das gewöhnliche Kohlenstoffspectrum, welches aus fünf Gruppen von schattirten Bändern besteht, wovon eines im rothen, zwei im grünen, eines im blauen und eines im violetten Felde liegen. Salet hat am besten dieses Spectrum wiedergegeben. Am intensivsten ist der erste Streifen der Gruppe *C.* (Taf. III, Kohlenstoff, Spectrum I. Ordnung.) Ausser diesem hat der Kohlenstoff ein zweites, zuerst von Thålen und Ångström beschriebenes Spectrum zweiter Ordnung, welches auf verschiedene Arten entwickelt werden kann. Am besten erhält man es, wenn man den Funken eines mit Verstärkungsflasche verbundenen Inductionsapparates zwischen Graphitelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt; rein entsteht es aber nur bei einer gewissen Schlagweite, bei kleiner Funkenlänge treten auch die Bänder des Spectrums erster Ordnung auf, namentlich die Liniengruppen im rothen Felde. Ebenso erhält man das zweite Spectrum der Kohle, wenn man durch Röhren, die Kohlenoxyd oder Kohlensäure von gewöhnlicher Dichte enthalten, den Funken einer mit Verstärkungsflasche versehenen Holtz'schen Maschine durchschlagen lässt, man kann daher allgemein sagen, dass es immer dort entsteht, wo sonst bei Anwendung des Inductionsfunkens dasjenige erster Ordnung auftritt. Es entspricht also offenbar einer höheren Temperatur, wie dies auch von allen Spectren zweiter Ordnung der Fall ist.

Das Spectrum zweiter Ordnung des Kohlenstoffes, wenn es vollkommen frei ist von den Linien jenes erster Ordnung, besteht der Hauptsache nach aus einer sehr starken Linie im violetten Felde[1] (Taf. III, Kohlenstoff, Spectrum II. Ordnung), 3*c* und einer

[1] Diese Linie tritt mitunter auch mit dem Spectrum erster Ordnung auf, wenn man durch Dämpfe kohlenstoffhaltige Verbindungen den Funken eines mit Flaschenladung versehenen Inductors überspringen lässt, desswegen hat sie Salet auch beim gewöhnlichen Spectrum der Kohle gezeichnet,

dreifachen Linie im grünen Felde 2c, und dann noch aus einer feineren, ebenfalls grünen Linie 1c. Die violette Linie ist meistens etwas verbreitert.

Das Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung hat desshalb einen ganz besonderen Werth für die vergleichende Spectralanalyse, weil es den Vergleich mit den anderen der Kohle ähnlichen Elemente gestattet. Zunächst sei das Silicium besprochen:

Das Siliciumspectrum wurde genau zum ersten Male von Salet[1] untersucht und zwar wurde es aus Chlor- und Fluorsilicium mittelst des Inductionsfunkens entwickelt. Ich habe es auf die gleiche Art erhalten und fand dasselbe im Allgemeinen mit den Angaben von Salet übereinstimmend.

Das Linienspectrum des Siliciums besteht in derselben Art, wie etwa das Cyanspectrum aus zwei Hälften. Der brechbarere Theil ist mit dem Spectrum zweiter Ordnung des Kohlenstoffs homolog. Es treten nämlich die Linien 1c, 2c und 3c auf (Taf. III, Silicium), welche den gleichbezeichneten Kohlenstofflinien entsprechen, nur dass sie mehr dem violetten Ende zu verschoben erscheinen. Die Linie 2c besteht wiederum aus drei Linien, einer starken und zwei feineren. Dieses Spectrum entsteht aber nur bei Anwendung starker Flaschenladungen, am besten mittelst der Holtz'schen Maschine, bei schwachen Ladungen gesellen sich dazu auch die gestreiften Bänder des Spectrums zweiter Ordnung, wesshalb Salet's Spectrum nicht frei davon ist. Es tritt nämlich ganz analog wie bei der Kohle, um die dreifache Linie 2c das schattirte Band *C* und ferner auch das Band *D* auf (Taf. III, Silicium, bei niederer Temperatur). Das Spectrum erster Ordnung allein, ganz frei von den Linien des Spectrums zweiter Ordnung, konnte ich beim Silicium nicht erhalten.

Die minder brechbare Hälfte des Siliciumspectrums erscheint vergleichbar mit den rothen Linien des Sauerstoffspectrums, auf welchen Umstand ich später noch zurückkommen werde. Die

---

ohne zu wissen, dass sie einem anderen Spectrum angehöre. (Siehe: Salet, „Sur les spectres des métalloides," Ann. de chim. et de physique, Serie 4, tome 28, pag. 1—71.)

[1] Salet, ebendaselbst.

Verschiebung der Linien besteht auch hier in einer Abnahme der Wellenlänge.

2. Bor und Aluminium.

Es war natürlich nahe gelegen, zu untersuchen, in wie weit das Borspectrum jenem der Kohle vergleichbar wäre, und die etwa auftretende Homologie weiter im Aluminiumspectrum zu verfolgen.

Das Spectrum des Bor ist bis jetzt eigentlich so gut als nicht bekannt, wohl kennt man hingegen jenes der Borsäure, welches ein echtes Verbindungsspectrum ist. Salet[1] versuchte das Borspectrum aus dem Borbromid und Borfluorid durch Anwendung des elektrischen Inductionsfunkens zu entwickeln. Es gelang ihm jedoch nicht, dasselbe zu erhalten, da im ersten Falle das Bromspectrum alles verdeckt, im zweiten aber der Gehalt des Borfluorids an Siliciumfluorid die Beobachtung zu unsicher machte. Ich habe die Versuche von Salet wiederholt und zwar mit besserem Erfolge. Das Borbromid liess mich allerdings auch im Stiche, man kann aber das Borfluorid, soweit von Siliciumfluorid frei erhalten, dass dann die äusserst schwach auftretenden Siliciumlinien nicht weiter stören.

Ich habe nämlich das Borfluorid in einer Platinretorte entwickelt, bei Anwendung eines grossen Überschusses von Borsäure, so dass die Bildung von Fluorsilicium durch Einwirkung freier Fluorwasserstoffsäure, auf die Glaswände des Apparates möglichst vermieden wurde. Ausserdem kann man das Borspectrum erhalten, wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre einen sehr starken Inductionsfunken (ohne Flasche)[2] zwischen Krystallen von graphitischem Bor überspringen lässt.

Das auf diesen zwei Wegen erhaltene Spectrum ist mit dem Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung homolog. Das reine Borspectrum zweiter Ordnung, besteht wie das Kohlenstoffspectrum, hauptsächlich aus zwei Linien, einer dreifachen grünen $2c$ und einer violetten $3c$ (Taf. III, Bor). Die Liniengruppe $2c$ besteht aus einer starken und zwei schwächeren Linien. Wenn

---

[1] L. c.

[2] Es ist sehr merkwürdig, dass bei Einschaltung der Flasche in diesem Falle keine Borlinien bemerkbar sind, man sieht nur das Wasserstoffspectrum.

man mit Borfluorid arbeitet und schwache Ströme ohne Flaschenladung anwendet, so gesellt sich zum Spectrum zweiter Ordnung, auch das erster Ordnung, welches seinerseits wieder mit dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum homolog ist. Ich vermochte es, ebensowenig als beim Silicium, für sich allein darzustellen (Taf. III, Bor, bei niederer Temperatur). Es besteht aus den schattirten Bändern *C* und *D*. Rothe Linien enthält das Borspectrum nicht. Die Wellenlängen der eben angeführten Linien sind:

1*c*	510·3	*C*	498·5, 496·2, 494·3
2*c*	498·1, 496·6, 496·4	*D*	424·3, 419·2, 416·6, 412·2
3*c*	359·6		

Dieselben Beziehungen, welche zwischen den Spectren der Kohle und des Siliciums bestehen, herrschen auch zwischen den Spectren von Bor und Aluminium. Das Spectrum des Aluminiums besteht nämlich aus zwei Hälften, wovon die eine mit dem Bor-, respective Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung, die zweite mit dem rothen Ende des Sauerstoffspectrums homolog ist.

Über das Aluminiumspectrum herrschen eigentlich jetzt noch einige Zweifel. Das Aluminium ist nämlich auch im Stande zwei Spectren zu liefern. [1] Das Spectrum erster Ordnung, das mit dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum so viel Ähnlichkeit hat, und ein zweites Linienspectrum (Taf. III, Aluminium).

Ich habe mich zur Entwicklung der Spectren des Aluminiums zweier Wege bedient; erstens durch Überschlagenlassen eines starken Inductionsfunkens durch eine Atmosphäre von Aluminiumchlorid (Spectrum zweiter Ordnung), und durch Beobachtung der Funkenentladung zwischen Aluminiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre. Bei Anwendung einer Inductionsrolle ohne Flasche und Einhaltung einer kleinen Schlagweite erhielt ich das von Wüllner[2] zuerst beschriebene Spectrum erster Ordnung,

[1] Wüllner, Poggend. Ann. 135, 512.

[2] Ibid. und H. W. Vogel's: „Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe,“ Taf. II, 14.

durch Einschaltung der Flasche und Entfernen der Elektroden kann man das zweiter Ordnung hervorrufen. Es sind also hiedurch alle Zweifel gehoben über die Existenz des Spectrums erster Ordnung, da durch das Operiren in einem Strome von sorgfältig getrocknetem Wasserstoffgase jede Möglichkeit der Bildung von Aluminiumoxyd, respective eines Spectrums einer solchen Verbindung (siehe Thålen)[2] vollkommen ausgeschlossen ist.

Das Spectrum zweiter Ordnung des Aluminiums ist, wie gesagt, mit dem Spectrum zweiter Ordnung der Kohle oder des Bors, und in seinem rothen Theile mit den Sauerstofflinien homolog, und daher in zweiter Linie homolog mit dem Siliciumspectrum. Die Linien, welche dem Borspectrum entsprechen, sind stark gegen die brechbarere Seite des Spectrums verschoben.

Die Elemente Kohlenstoff, Silicium, Bor und Aluminium haben also alle unter einander sehr ähnliche Spectren und zeichnen sich auch durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Spectren erster Ordnung geben, aus.

3. Die Erdalkalimetalle.

Das Magnesium.

Das Spectrum zweiter Ordnung des Kohlenstoffs ist nicht nur wegen seiner Ähnlichkeit mit den Spectren der andern, der Kohle chemisch nahe stehenden Elementen, für die vergleichende Spectralanalyse von Bedeutung, sondern ganz besonders desshalb, weil es uns einen Einblick gewährt in den Zusammenhang des Kohlenstoffes mit den Metallen der Gruppe der alkalischen Erden, auf welchen man sonst wohl nie gedacht haben würde.

Das Magnesiumspectrum ist nämlich merkwürdigerweise mit dem Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung homolog, und zwar ist die Ähnlichkeit dieser beiden Spectren eine so grosse, dass man ohne Messung auf den ersten Blick sie für identisch halten möchte. Das Spectrum des Magnesiums besteht wie bekannt hauptsächlich aus einer dreifachen grünen Linie (Taf. III, Magnesium, Spectrum zweiter Ordnung) $2c$ und einer violetten $3c$ genau wie das Kohlenstoffspectrum zweiter Ordnung. Die violette Linie erhält man nur bei Anwendung starker Flaschenladungen zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasser-

[2] Nova acta Upsal. 1875.

stoffatmosphäre. In Betreff der Lage sind die Linien beim Magnesium im Vergleiche zum Kohlenstoff gegen das rothe Ende des Spectrums verschoben, und zwar ist der Unterschied der Wellenlänge für die violette Linie grösser als für die grünen.

Noch mehr wird der Zusammenhang zwischen Kohle und Magnesium bestätigt dadurch, dass es mir gelungen ist, ein zweites, dem gewöhnlichen Kohlenstoffspectrum entsprechendes Magnesiumspectrum erster Ordnung zu entdecken (Taf. III, Magnesium, Spectrum erster Ordnung).

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass bei kräftigen Funkenentladungen, wie man sie von Inductionsapparaten erhält, neben den geraden Funken eine sogenannte Aureole auftritt, welche namentlich leicht sichtbar wird, wenn man den Funken anbläst. Wie schon Salet und Lecoq de Boisbandran gefunden haben, gibt dieses Licht nur Spectren erster Ordnung, beziehungsweise Spectren, die man sonst nur in verdünnten Gasen beobachtet. Schaltet man Flaschen ein, so verschwindet diese Aureole sofort. Wenn man nun den Inductionsfunken ohne Flaschenverstärkung zwischen Magnesiumeletkroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, so erhält man, namentlich bei passender, nicht zu grosser Schlagweite neben dem bekannten Magnesiumspectrum ein neues, welches dem Kohlenstoffspectrum erster Ordnung entspricht. Es entsteht zunächst um die Liniengruppe $2c$ ein schattirtes Band, welches mit dem gleichbezeichneten des Kohlenstoffspectrums erster Ordnung homolog ist; es besteht, wie dort, aus vier Streifen, wovon der erste der intensivste ist. Dessgleichen treten die Bändergruppen B und D auf. Bei sehr starker Vergrösserung lösen sich diese schattirten Bänder in viele feine, dicht neben einander stehende Linien auf, so dass man dieses neue Spectrum, das ich aber für sich allein nie erhalten konnte, wohl mit Recht als das Spectrum erster Ordnung des Magnesiums betrachten kann.

Die Verschiebung der canellirten Bänder des Magnesiumspectrums erster Ordnung gegenüber der homologen Bänder des gewöhnlichen Kohlenstoffspectrums findet natürlich im selben Sinne statt, wie beim bekannten Magnesiumspectrum zweiter Ordnung.

Die Deutung dieser merkwürdigen Übereinstimmung ist nach dem in der Einleitung erwähnten wohl nahe gele-

gen.[1] Ich werde bei der Zusammenstellung der Resultate am Schlusse dieser Abhandlung noch ausführlich darüber sprechen.

Calcium, Strontium und Baryum.

Die Homologieverhältnisse der Spectren dieser drei Metalle habe ich schon vor drei Jahren darzulegen versucht.[2] Ich sah mich genöthigt, diese Gruppe einem erneuerten Studium zu unterwerfen, weil ich damals die Spectren dieser drei Metalle nur aus Verbindungen im Fulgutator entwickeln konnte, da mir die Metalle als solche nicht zur Verfügung standen. Daher ist auch in jener Abhandlung die Deutung der Homologie keine ganz richtige, indem mich die Verbindungsspectren, welche bei dieser Art des Experimentirens immer auftreten, an einer richtigen Beurtheilung der Metallspectren hinderten.

Die Figuren Calcium, Strontium und Baryum auf Tafel II, geben die Linienspectren der drei Metalle wieder. Die Wellenlänge der homologen Liniengruppen nimmt vom Calcium zum Baryum zu. Die gleichbezeichneten Liniengruppen erscheinen homolog; allerdings lässt sich die Vergleichung nicht immer bis ins Detail verfolgen, ein Umstand, welcher hauptsächlich dahin zu deuten ist, dass die vorliegenden Spectren noch immer keine vollständigen sind.[3]

Die eben beschriebenen Spectren von Calcium, Strontium und Baryum lassen sich mit dem Spectrum des Magnesiums, dem ersten Gliede der Reihe der Erdalkalimetalle nicht vergleichen,

---

[1] Wie ich aus dem 6. Hefte der Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie (IV, 459) entnehme, das mir zukam, nachdem die vorliegende Abhandlung schon vorgelegt war, haben die Herren G. D. Liveing und J. Dewar gefunden, dass das Spectrum eines Gemisches von Wasserstoff und Magnesium sehr ähnlich dem Spectrum des Kohlenwasserstoffes sei.

Ich habe auch die Beobachtung gemacht, dass, wenn man den Inductionsfunken ohne Verstärkungs-Flasche zwischen Magnesiumelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringen lässt, neben dem Magnesiumspectrum erster und zweiter Ordnung ein neues Spectrum auftritt, welches mit dem Acetylenspectrum die grösste Ähnlichkeit hat. Ich habe diese Beobachtung nicht mitgetheilt, weil ich sie zum Ausgangspunkt einer näheren grösseren Untersuchung zu machen die Absicht hatte.

[2] „Über die Spectren d. chem. Elemente u. ihrer Verbindungen" Akad. Ber. II. Abth., 76. Bd., Juli-Heft 1877.

[3] Siehe meine Abhandlung: „Über den Einfluss der Dichte und Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen, pag. 6. Die Gruppe der Halogene.

weil dem letzteren eine grosse Anzahl von Linien abgehen, welche in den genannten Spectren enthalten sind. Ein glücklicher Umstand aber macht es doch möglich, die Beziehungen des Magnesiums zu den anderen Metallen der Reihe in deren Spectren wiederzufinden.

Wenn man in einer Wasserstoffatmosphäre den Funken eines starken mit Flasche verbundenen Inductionsapparates zwischen metallischen Elektroden von Calcium oder Strontium überspringen lässt, so erhält man die eben beschriebenen Spectren, wenn man aber ohne Flasche und mit einer kleinen Inductionsrolle arbeitet, so treten in den Spectren bei genügend grosser Funkenlänge sehr eigenthümliche Veränderungen auf: Die rothen Linien treten ganz zurück, und die brechbareren verändern ihre Intensitäten derart, dass die Spectra mit jenem des Magnesiums homolog werden (Taf. III, Calcium bei niederer Temperatur und Strontium bei niederer Temperatur). Von den vielen blauen und violetten Linien bleibt nur die Linie $2c$ der Gruppe α, und von den grünen die Linie $3c$ der Gruppe β zurück, welche beide Linien den gleich bezeichneten Magnesiumlinien entsprechen. Es gelingt nicht immer, alle anderen Linien des Spectrums mit Ausnahme der eben genannten vollständig zum Verschwinden zu bringen, es ist aber sehr leicht, diese charakteristischen Linien sofort zu erkennen, wenn man nämlich, wie es zum Gelingen des Versuches unbedingt nothwendig ist, die Schlagweite entsprechend gross wählt; dann erscheinen die Linien $2c$ und $3c$ als sogenannte lange Linien. Das Verschwinden der violetten Linien der Gruppe γ wurde schon von Lockyer[1] beobachtet.

Ganz analog dem Calcium verhält sich auch das Strontiumspectrum. Es treten, wenn man in der oben beschriebenen Weise vorgeht, alle Linien zurück bis auf die Linien $1c$, $2c$, $3c$ und $4c$, welche, wie beim Calcium, wieder als lange Linien erhalten werden können. Die Linien $1c$, $2c$ und $3c$ sind wieder mit den schon oft genannten Magnesiumlinien homolog, es tritt aber dazu noch die Linie $4c$, welche wir bisher beim Calcium, Magnesium und Kohlenstoff noch nicht angetroffen hatten. Sie liegt bei diesen Elementen schon im Ultravioletten. Bei Magnesium und Kohlenstoff habe ich sie zuweilen bei photographischen Aufnahmen dieser Spectren

[1] Compt. rend. 32, 660.

erhalten, sie ist auch auf diesem Wege von Dr. Müller[1] erhalten worden und liegt unweit *H*. Beim Kohlenstoff hat sie eine noch kleinere Wellenlänge. Zur sicheren Aufnahme dieser Linien sind aber Apparate mit Quarzprismen und Quarzlinsen unentbehrlich. Beim Baryum gelang es mir nicht so leicht, die entsprechende Veränderung des Spectrums hervorzurufen, da ich nicht über metallisches Baryum verfügte, allein es ist selbst, wenn man mit Baryumnitratlösung im Fulgurator arbeitet möglich, bei passender Funkenlänge und schwachem Inductionsapparate ein Spectrum zu erhalten, welches nur die Linien *2c*, *3c* und *4c* enthält.

Die minder brechbaren Linien der Spectren der Erdalkalimetalle lassen sich mit den rothen Sauerstofflinien vergleichen, worauf ich noch beider Besprechung der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe zu sprechen kommen werde.

Nach dem eben Gesagten lässt sich somit das Magnesium-, respective das Kohlenstoffspectrum in den Spectren der Erdalkalimetalle wieder erkennen.

4. Die Gruppe des Sauerstoffs (O, S, Se, Te).

Nach meinen Erfahrungen über die Homologieverhältnisse der Spectren von Elementen einer natürlichen Gruppe, war es vorauszusehen, dass zwischen den Spectren der Stoffe, welche zur Reihe des Sauerstoffs gehören, auch ähnliche Beziehungen bestehen würden, so dass der folgende Absatz gleichsam eine Fortsetzung meiner zwei früheren, schon citirten Abhandlungen bildet.

Wie ich das für die Gruppe der Halogene durchgeführt habe, so gilt das auch für die Reihe der Elemente der Sauerstoffgruppe, dass die Homologie erst beim Vergleiche der vollständigen Spectren der einzelnen, in diese Gruppe gehörigen Elemente zur Giltigkeit kommt. Ich werde in dieser Abhandlung nicht alle Partial-Spectren anführen, da dies ohnehin Gegenstand einer anderen Mittheilungsein soll, und werde mich beschränken, ausser den vollständigen Spectren nur noch jene Partialspectren zu besprechen, welche entweder neue Linien enthalten, oder wesent-

[1] Siehe: „Studien zur Spectralanalyse" von N. Lockyer, 1879, S. 80.

liche Unterschiede in der relativen Intensität derselben auf weisen.

Der Sauerstoff gibt bei gewöhnlicher Dichte ein Spectrum, das schon von Plücker und Hittorf beschrieben wurde. Beim Vergleiche desselben mit jenem des Schwefels bemerkt man aber, dass eine Reihe von Linien unter diesen Umständen dem Sauerstoffspectrum fehlen die im Schwefelspectrum vorhanden sind. Wenn man aber das Spectrum des verdichteten Gases entwickelt, so treten neue Linien hervor, welche das Sauerstoffspectrum mit dem Schwefelspectrum vergleichbar machen.

Um das Spectrum des verdichteten Sauerstoffs zu beobachten, habe ich mich zweier Apparate bedient, die auf Taf. I Fig. 1 und 2[1] wiedergegeben sind. Der eine (Fig. 2) besteht aus einem Recipienten *A*, der mit der Spectralröhre *R* und mit dem Druckrohr *D* verbunden ist. Der Recipient *A* hat noch eine Seiten-Tubulatur *a*, durch welche der Sauerstoff (entsprechend gereinigt und getrocknet) in den Apparat geleitet wird.

Wenn die Luft gänzlich aus demselben entfernt ist, schmilzt man die Röhren *a* und *b* zu und füllt die Druckröhre nach und nach mit Quecksilber.

Die Dichte des Gases wird dadurch langsam vergrössert und durch die Höhe der drückenden Quecksilbersäule gemessen. Der zweite Apparat, der keine sehr sorgfältige Reinigung des Gases zulässt, aber viel bequemer ist, als der eben beschriebene, ist im Wesentlichen derselbe, den ich vor zwei Jahren bei dem Studium des Spectrums des verdichteten Chlorgases benützt habe. Er besteht (Fig. 1) aus dem Gasentwicklungsrohr *G*, welches an zwei *U*-förmigen Röhren *A* und *B* angeschmolzen ist, die das Spectralrohr *R* tragen. Alle Gefässe werden früher beschickt, bevor man sie an einander anschmilzt und zwar *G* mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Braunstein, *A* mit festem Ätzkali und *B* mit Bimssteinstücken, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Zwischen *B* und *G* ist noch ein Manometerrohr angebracht, das mit Quecksilber bis zur Hälfte gefüllt und zugeschmolzen wird. Nachdem alle Luft aus dem Apparate entfernt ist, schmilzt man das Röhrchen *b* zu und nun

[1] In einem Fünftel ihrer natürlichen Grösse.

steigt der Druck langsam, dessen Höhe am geschlossenen Manometer gemessen wird.

Das auf diese Art erhaltene Spectrum des verdichteten Sauerstoffs enthält eine Anzahl neuer Linien, die sonst entweder ganz fehlen, oder nur als schwache, verschwommene Schattirungen angedeutet sind. So treten die Liniengruppen *f*, *g*, *h* und *i* im grünen Felde auf, von welchen nur die letzteren im Spectrum des Sauerstoffs von gewöhnlicher Dichte als schwache Nebel sich kundgeben, ebenso erscheint die Gruppe c viel deutlicher. Die Linie 2 der Gruppe b wird nun doppelt, dadurch, dass eine neue, minder brechbare Linie sich zu ihr gesellt. (Sauerstoff bei gewöhnlicher Dichte und bei 220 Ctm. auf Taf. II).

Von den Partialspectren des Schwefels will ich nur jenes Spectrum hervorheben, welches beim Operiren mit dem verdünnten Dampfe desselben entsteht, weil es eine neue Liniengruppe enthält, die im Sauerstoffspectrum entsprechend verschoben, wieder auftritt. Es ist dies die Gruppe *d*, welche im Spectrum des Schwefeldampfes von gewöhnlicher Dichte, nur durch eine schwache Schattirung vertreten ist. (Taf. II, Schwefel verdünnt).

Zur Beobachtung des Spectrums des verdünnten Schwefeldampfes habe ich mich folgenden Apparates bedient. Ein gewöhnliches Spectralrohr *r* ist in einer weiteren Röhre *G* aus schwer schmelzbarem Glase so eingeschlossen, dass die zwei Elektrodendrähte *ab* aus derselben herausragen. Diese äussere Röhre dient als Luftbad und hat zu diesem Behufe bei *c* eine kleine Öffnung, damit beim Erhitzen die Luft entweiche. Zur gleichmässigeren Erwärmung dient noch der Mantel *m* aus Kupferblech. Letzterer ist mit einem Schlitz versehen, den man beim Beobachten dem Spalt des Spectroskopes zukehrt. (Taf. I, Fig. 3).

Die Spectren vom Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind einander homolog, indem die einzelnen Liniengruppen (*a*, *b*, *c*. *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l*, *m*, *n*) in den vollständigen Spectren dieser vier Elemente immer wiederkehren, (Taf. II, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur). Allerdings zeigt jedes derselben gewisse Eigenthümlichkeiten, die nicht in den andern wiederkehren. Die homologen Liniengruppen sind, wenn man vom Sauerstoff ausgeht, gegen das violette Ende des Spectrums verschoben.

5. Die Gruppe des Stickstoffs (N, P, As, Sb).

Ich habe vor ungefähr drei Jahren (1877) die Spectren des Phosphor, Arsen und Antimon mit einander verglichen und gezeigt, wie die Linien dieser drei Spectren einander entsprechen.

Meine damaligen Aufzeichnungen, sind aber lückenhaft, weil ich zur Entwicklung der Spectren dieser drei Elemente die Chlorverbindungen (in Fulgatoren) angewendet hatte, wobei das sehr intensive Chlorspectrum die anderen Linien zum Theile verdeckte. Zur vorliegenden Arbeit wurden die Substanzen in den von mir vor zwei Jahren beschriebenen Spectralkugelröhren verdampft und die Dämpfe bei verschiedener Dichte durch den Inductionsfunken, oder die Holtz'sche Influenzmaschine zum Glühen gebracht. Beim Antimon wurde das Spectrum durch Beobachtung des zwischen Antimonelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre überspringenden Inductionsfunken erhalten. Ich werde mich auch hier auf die Wiedergabe der vollständigen Spectren beschränken und will nur noch bemerken, dass das Arsenspectrum, welches bei geringer Dampfdichte entsteht, sich am meisten dem vollständigen Spectrum nähert (Taf. II, Arsen), während Arsendampf von gewöhnlicher Dichte (auch Arsenigesäuredampf) ein Spectrum liefert, welches nur die Hauptlinien des Arsenspectrums enthält.

Es ist sehr bemerkenswerth, dass das Stickstoffspectrum zweiter Ordnung nur zum Theile den Spectren der übrigen Glieder dieser Reihe entspricht. Es ist nur das rothe Ende des Spectrums des Stickstoffs, die Gruppe α (Taf. II, Stickstoff) mit der Doppellinie $1N$, welche auch in den drei anderen Spectren wiederkehrt. Die Spectren des Phosphors, Arsens und Antimons sind aber unter einander homolog, und zwar sind es die Liniengruppen *d, e, f, g, h, i, k, l* der drei Spectren, welche einander entsprechen. Der brechbarere Theil der Spectren der Elemente der Stickstoff-Gruppe ist aber auch homolog mit den brechbareren Abschnitten der Spectren der Elemente der Gruppe des Sauerstoffs.

6. Das Fluor.

Vor zwei Jahren [1] habe ich die Homologieverhältnisse der Spectren der Halogene (Cl, Br, J) ausführlich besprochen und

[1] Über den Einfluss der Dichte und Temperatur auf die Spectren von Dämpfen und Gasen, l. c.

gezeigt, wie in den vollständigen Spectren dieser drei Elemente fast jede Linie im Spectrum des einen Elementes, eine entsprechende in den Spectren der zwei anderen hat.

Ich hatte damals das Fluor nicht in die Untersuchung einbezogen. Das Spectrum desselben ist von Salet [1] aus Fluorsilicium entwickelt und untersucht worden. Jetzt habe ich die Versuche wiederholt und kann die Angaben Salet's nur bestätigen.

Das Fluorspectrum enthält nur rothe Linien, es kann daher nur mit den minder brechbaren Theilen der Spectren der anderen drei Halogene verglichen werden; die rothen Linien des Fluorspectrums sind aber mit den minder brechbaren Linien der Spectren der Halogene homolog. Das Fluor zeigt also den Halogenen gegenüber dasselbe Verhalten, wie der Stickstoff in Bezug auf die anderen Elemente der Stickstoffgruppe.

Da ich, wie erwähnt, die Spectren der Halogene schon einmal ausführlich besprochen habe, so gebe ich, anstatt die drei Zeichnungen zu wiederholen, auf Taf. IV die Mittelwerthe der Scalentheile der einzelnen Linien des rothen Feldes aus den Spectren der drei Elemente (Cl, Br, J), um sie mit dem Fluorspectrum vergleichen zu können. Wie man sieht, ist die Homologie eine vollständige, die vier Gruppen α, β, γ und δ entsprechen einander auf das vollkommenste, und namentlich die zwei für die Halogenen charakteristischen Linien der Gruppe γ, 1 *Fl* und 2 *Fl* treten auch im Fluorspectrum mit derselben Intensität auf.

Die brechbareren Linien der Spectren der drei anderen Halogene sind homolog mit dem brechbareren Theile der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe, wovon gleich jetzt ausführlich die Rede sein soll.

7. Die minder brechbareren Abschnitte der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te) verglichen mit dem minder brechbaren Theilen der Spectren von Silicium, Aluminium und der Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba).

Es wurde schon an mehreren Stellen dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass die minder brechbaren Theile der

[1] „Sur les Spectres des Metalloides“ l. c. pag.

Spectren der Elemente Silicium und Aluminium, sowie der Erdalkalimetalle, mit Ausnahme des Magnesiums dem minder brechbaren Theile des Sauerstoffspectrums, respective den Spectren seiner Homologen vergleichbar sind. Die Spectren von Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind homologe Spectren, bei der Besprechung ihrer Homologie wurde aber schon hervorgehoben, dass jedes derselben gewisse Eigenthümlichkeiten in der Ausbildung der einzelnen Liniengruppen aufweise, so dass die Spectren der einzelnen Elemente einer Reihe sich sowohl durch die Verschiebung der homologen Linien, als auch durch andere, kleinere Verschiedenheiten von einander unterscheiden. Wenn man die minder brechbaren Theile der Spectren von Calcium, Strontium und Baryum mit den minder brechbaren Hälften der Spectren der Elemente der Sauerstoffreihe vergleicht, so tritt die Homologie am deutlichsten hervor, wenn man die minder brechbaren Theile der Spectren von jenen Elementen zum Vergleiche wählt, die in einer horizontalen Reihe der Mendelejeff'schen Tabellen stehen, oder anders gesagt, deren Atomgewichte einander am nächsten stehen. So entsprechen die minder brechbaren Theile der Spectren von Silicium, Aluminium und Calcium dem minder brechbaren Theile des Schwefelspectrums, die minder brechbare Hälfte des Strontiumspectrums jener des Selenspectrums und der minder brechbare Antheil des Baryumspectrums jenem des Tellurspectrums.

Das rothe Ende des Spectrums des Schwefels besteht aus den sechs Gruppen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *f*, wovon *a* und *c* sehr schwach sind. Das minder brechbare Ende des Siliciumspectrums enthält alle diese Liniengruppen mit Ausnahme der letztgenannten (Taf. IV Silicium, minder brechbarer Theil), und zwar mit allen ihren Eigenthümlichkeiten. Die Doppellinie 1 in der Gruppe *b* kehrt im Siliciumspectrum wieder, ebenso die zwei starken, von vielen schwächeren begleiteten Linien in den Gruppen *e* und *f*. Dasselbe, was vom Silicium gilt, lässt sich auch von dem minder brechbaren Theile der Spectren von Aluminium und Calcium sagen, sie enthalten auch die Liniengruppen *b*, *d*, *e*, *f* und beim Calcium tritt auch die schwache Gruppe *a* auf. (Taf. IV. Aluminium, minder brechbarer Theil; Calcium, minder brechbarer Theil.)

Die minder brechbare Hälfte des Spectrums des Strontiums lässt sich am besten mit dem weniger brechbaren Theile des Selenspectrums vergleichen. Es sind wieder die sechs Liniengruppen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* (Taf. IV, Strontium, minder brechbarer Theil), welche vollständig im Spectrum des Selens wiederkehren.

Dasselbe gilt vom Baryum und Tellur. Die im rothen, gelben und grünen Theile des Tellurspectrums auftretenden Liniengruppen *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, sind mit den gleich bezeichneten Linien im minder brechbaren Theile des Spectrums von Baryum homolog (Taf. IV, Baryum, minder brechbarer Theil).

Die brechbareren Hälften der Spectren von Calcium, Strontium und Baryum sind, wie früher besprochen wurde, mit dem Magnesiumspectrum zu vergleichen.

8. Die brechbareren Abschnitte der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe (O, S, Se, Te), verglichen mit den brechbareren Theilen der Spectren von Chlor, Brom, Jod, Phosphor, Arsen, Antimon.

Dieselben Beziehungen, welche zwischen den minder brechbaren Theilen der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe und jenen der Elemente Silicium, Aluminium, Calcium, Strontium und Baryum bestehen, herrschen auch zwischen den brechbareren Theilen der Spectren von Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur und jenen der Elemente Chlor, Brom, Jod und Phosphor, Arsen, Antimon. Auch hier kann man sagen, dass, obwohl in den Spectren die einzelnen Gruppen einander homolog sind, man doch beim Vergleiche der Spectren der Elemente dieser drei Gruppen unter einander, immer jene Elemente am besten zu wählen hat, deren Atomgewichte am nächsten liegen, und welche daher eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden. Also Schwefel, Chlor, Phosphor; Selen, Brom, Arsen und Tellur, Jod, Antimon. Allerdings ist noch zu bemerken, dass die Elemente Chlor und Brom sich doch mehr dem Sauerstoff und Schwefel, anstatt dem Schwefel und Selen zu nähern scheinen.

Der brechbarere Abschnitt des Schwefelspectrums besteht aus den schon früher erwähnten acht Liniengruppen *f*, *g*, *h*, *i*, *k* *l*, *m*, *n*, wir finden dieselben sowohl beim Chlor, als auch beim, Phosphor (Taf. IV, Schwefel; Chlor, brechbarerer Theil; Phosphor,

brechbarerer Theil) wieder; allerdings scheint der brechbarere Antheil des Chlorspectrums dem entsprechenden Theile des Sauerstoffspectrums näher zu stehen als dem Schwefelspectrum, namentlich gilt das von den Liniengruppen *i* und *h*.

Das Selenspectrum erweist sich in seinem brechbareren Theile als homolog mit jenem der Spectren von Brom und Arsen. Die Liniengruppen *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *x*, *k*, *l*, und selbst die Linie *w*, die dem Schwefelspectrum abgeht, kehren im brechbareren Theile des Arsenspectrums wieder. Das Bromspectrum zeigt in seinen grünen und blauvioletten Abschnitten eine grössere Verwandtschaft zum Schwefelspectrum, namentlich durch das Ausbleiben der Linie *w* und das Auftreten der Gruppen *m* und *n*. Es wiederholt somit das Verhalten des Chlorspectrums (Taf. IV, Selen; Brom, brechbarer Theil; Arsen, brechbarer Theil).

Am schönsten und deutlichsten gestalten sich die Homologie-Verhältnisse der brechbareren Theile der Spectren von Tellur, Jod, und Antimon. Namentlich gilt das von den beiden ersteren, bei welchen die Verschiebung der homologen Linien eine sehr geringe ist und sich daher die brechbareren Partien dieser beiden Spectren bis zum Verwechseln ähnlich sehen. Die Gruppen *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *x*, *k*, *l* und die Doppellinie *w* treten in allen drei Spectren in derselben Ausbildung auf und können, namentlich beim Tellur und Jod, als ein schlagendes Beispiel dienen für die Homologie gewisser Spectrentheile von Elementen, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tafeln bilden und deren Atomgewichte sich in Folge dessen nahe stehen.

C. Zusammenstellung der Resultate.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung lassen sich wie folgt zusammenstellen:

1. Der Kohlenstoff hat zwei Spectren, eines erster und eines zweiter Ordnung und schliesst sich daher der allgemeinen Regel, dass jedem Elemente zwei Spectren zukommen, an.

2. Von den Kohlenstoff-Verbindungen haben bloss das Cyan, das Kohlenoxyd und das Acetylen eigene Verbindungsspectren.

3. Die Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl stehen in einfacher Beziehung zu den Spectren erster Ordnung ihrer Com-

ponenten, und zwar ist die brechbarere Seite des Kohlenoxyd- und Cyanspectrums mit jener des Kohlenstoffspectrums homolog, andererseits ist die minder brechbare Hälfte des Cyanspectrums mit jener des Stickstoffspectrums erster Ordnung zu vergleichen.

4. Die Spectren zweiter Ordnung des Kohlenstoffes, Bors, Siliciums, und Aluminiums sind unter einander homolog, wobei aber zu bemerken ist, dass die minder brechbare Seite der Spectren von Silicium und Aluminium ihre entsprechende, in den Spectren der Kohle und des Bors nicht findet, und mit den minder brechbaren Theilen der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe vergleichbar ist. Bor, Silicium und Aluminium haben auch Spectren erster Ordnung, die dem Spectrum erster Ordnung der Kohle entsprechen.

5. Die Spectren erster und zweiter Ordnung des Kohlenstoffs und des Magnesiums sind einander vollständig homolog.

6. Die brechbarere Hälfte der unter einander homologen Spectren des Baryums, Strontiums und Calciums ist mit dem Magnesiumspectrum homolog.

7. Die Spectren der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur sind unter sich vollständig homolog, und zwar sowohl nach der brechbareren, als auch nach der minder brechbaren Seite.

8. Die Spectren von Phosphor, Arsen und Antimon sind nur in ihren rothen Antheilen mit dem Spectrum des Stickstoffs zu vergleichen und dessgleichen erscheinen nur die minder brechbaren Abschnitte der Spectren der Halogene mit dem Fluorspectrum homolog.

9. Die minder brechbare Seite der Spectren von Silicium, Aluminium, Calcium, Strontium und Baryum ist mit jener der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog, und zwar lassen sich am besten jene Elemente mit einander vergleichen, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden; also: Schwefel, Silicium, Aluminium, Calcium; Selen, Strontium, und Tellur, Baryum.

10. Die brechbarere Seite der Spectren von Chlor, Brom, Jod und Phosphor, Arsen, Antimon ist mit dem brechbareren Theile der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog, wobei wieder die Elemente Schwefel, Chlor, Phosphor;

Selen, Brom, Arsen und Tellur, Jod, Antimon, am besten miteinander zu vergleichen sind.

Die Verwandtschaftsverhältnisse, welche die Spectren der chemischen Elemente zeigen, stehen, wie man sieht, in nächster Beziehung zu den Regelmässigkeiten, welche Mendelejeff, Lothar Mayer u. A. bei der Vergleichung der Atomgewichte der Elemente aufgefunden haben; es wird daher am Platze sein, hier etwas näher darauf einzugehen.

Die Atomgewichte der Anfangsglieder der Verticalreihen der Mendelejeff'schen Tabellen bilden die Grundlage der Atomgewichte aller übrigen Glieder der Reihe, da sich jedes derselben bekanntlich aus dem Atomgewichte des Grundelementes und eines Vielfachen von „16" zusammensetzt. Dem entsprechend findet man nun, dass das Spectrum der Grundelementes einer solchen Verticalreibe entweder ganz oder theilweise in allen Spectren der Elemente derselben wiederkehrt, indem es die eine Hälfte desselben ausmacht, während die andere Hälfte jedesmal mit einem Theile des Spectrums der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog ist. Der Zuwachs eines Vielfachen von „16" im Atomgewichte des Elementes einer Verticalreihe entspricht also im Spectrum desselben einem Theile des Spectrums desjenigen Elementes, dessen Atomgewicht eben „16" ist. In der Reihe des Sauerstoffs sind die Spectren der höheren Glieder ganz mit jenem des Grundelementes homolog, also sowohl in den brechbareren, als auch in den minder brechbaren Partien, weil in diesem Falle die Grundzahl der Atomgewichtsreihe gleich der Zahl ist, die hinzuaddirt werden muss, um zu den höheren Gliedern zu gelangen,

Es ist noch hervorzuheben, dass (soweit wenigstens meine bisherigen Untersuchungen reichen) in den Spectren der elektropositiven Elemente die minder brechbare Seite des Spectrums der Sauerstoffgruppe wiederkehrt, und folglich das Spectrum des Grundelementes der brechbareren Seite derselben entspricht, während in den Spectren der elektronegativen Elemente das Spectrum der Sauerstoffgruppe in der brechbareren Hälfte wiederkehrt, und jenes des Grundelementes durch die minder brechbare vertreten ist.

Es wurde schon öfters hervorgehoben, dass, obwohl die Spectren der Sauerstoffgruppe unter einander homolog sind, doch

jedes einzelne gewisse Eigenthümlichkeiten der Liniengruppirung der homologen Liniengruppen aufweist. Diese Eigenthümlichkeiten wiederholen sich auch in den Spectren der Elemente anderer Reihen, die in der brechbareren oder minder brechbaren Hälfte mit den Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog sind. Es zeigt sich in Folge dessen, dass die Homologie am deutlichsten hervortritt wenn man die betreffenden Theile der Spectren der Elemente, die eine horizontale Reihe in den Mendelejeff'schen Tabellen bilden, mit einander vergleicht.

Grundelemente a	B 11	C 12	N 14	O 16	Fl 19	Na[1] 23	Mg. 24
$a + 1.16$	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35·5	K 39	Ca 40
$a + 4.16$	—	—	As 75	Se 79	Br 80	Rb 85	Sr 88
$a + 7.16$	—	—	Sb 122	Te 128	J 127	Cs 133	Ba 137

Ich muss noch die Stelle des Magnesiums in der vorliegenden Tabelle rechtfertigen. Magnesium pflegt man oft nach dem Beryllium zu stellen; in neuerer Zeit haben aber L. F. Nilson und O. Peterson[2] durch die Bestimmung der specifischen Wärme des Berylliums jedenfalls nachgewiesen, dass das genannte Element nicht vor das Magnesium zu stellen ist. L. Meyer[3] glaubt, dass es am besten zwischen Bor und Kohle seinen Platz finden würde. Wenn das Beryllium das Grundelement der Reihe der Erdalkalimetalle wäre mit dem Atomgewichte 9·3, so müsste das Magnesium als 9·3 + 16 in die zweite Horizontareihe zu stehen kommen, und folglich müsste nach dem bisher Gesagten sein Spectrum im minder brechbaren Theile Linien zeigen, welche

[1] Betreffs der Alkalimetalle kann ich bis jetzt natürlich nichts Bestimmtes behaupten, da ich diese Gruppe noch nicht vergleichend untersucht habe.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft XI., 381.

[3] Ebendaselbst XI., 576.

mit dem minder brechbaren Theile des Schwefelspectrums homolog sein würden, ähnlich, wie dies beim Silicium und Aluminium der Fall ist; das Magnesiumspectrum enthält aber überhaupt keine rothen Linien.

Gleich zu Anfang der vorliegenden Abhandlung wurde die Homologie der Spectren der Radicale Cyan und Carbonyl mit den Spectren erster Ordnung ihrer Componenten eingehend erörtert, und nun zeigt es sich, dass ganz ähnliche Beziehungen auch zwischen den Spectren der Elemente bestehen. Wie nun also die Spectren von Kohlenoxyd und Cyan mit dem Spectrum der Kohle desshalb homolog sind, weil eben beide Verbindungen Kohlenstoff enthalten, so könnte man ähnliche Ursachen für die Homologieverhältnisse der Spectren der Elemente vermuthen. Man könnte somit den Grund der Homologie der Spectren der Elemente in der Art ihrer Zusammensetzung erblicken, und wenn man an dieser Hypothese festhält, so liessen sich daraus folgende Folgerungen ziehen:

1. Die Spectren der Elemente Kohlenstoff, Bor und Magnesium sind einander vollständig homolog. Die drei genannten Elemente bestehen daher aus gleicher Materie, die sich in verschiedenen Condensationsstufen befindet, welche in der Verschiebung der homologen Linien Ausdruck findet. Die Atomgewichte von Bor und Kohlenstoff stehen einander nahe; Magnesium ist $2 . 12 = 24$. Das Beryllum gehört wahrscheinlich in dieselbe Gruppe, die man füglich die Gruppe der kohlenstoffähnlichen Elemente, oder die Gruppe der „Carbonoïden“ nennen könnte. Ich hoffe in kurzer Frist über das Spectrum des Berylliums das Nöthige mittheilen zu können.

2. Die Spectren von Silicium und Aluminium sind untereinander homolog, und zwar entspricht die brechbarere Seite dem Spectrum der Kohle, die minder brechbare jenem des Sauerstoffspectrums.

Silicium besteht daher aus Kohlenstoff und Sauerstoff, entsprechend dem Atomgewichte $12 + 16 = 28$.

Das Aluminium enthält den Kohlenstoff in der Form des Bors (vielleicht des Berylliums) und Sauerstoff, wie sein Atomgewicht $11 + 16 = 27$ schon andeutet.

3. Die Elemente der Gruppe der Erdalkalimetalle haben Spectren, deren brechbarerer Theil dem Spectrum des Magnesiums und deren minder brechbarer Theil jenem der Spectren der Elemente der Sauerstoffreihe entspricht. Daher bestehen Calcium Strontium und Baryum aus Kohlenstoff in Form des Magnesiums und aus Sauerstoff in den Condensationsformen des Schwefels, Selens und Tellurs, entsprechend den Atomgewichten: $Ca = 24 + 16$, $Sr = 24 + 4.16$, $Ba = 24 + 7.16$.

4. Die Elemente der Gruppe des Sauerstoffes bestehen alle aus gleicher Materie, die sich in verschiedenen Stadien der Condensation befindet, welche in der Verschiebung der homologen Linien und in gewissen anderen Eigenthümlichkeiten in der Ausbildung der homologen Liniengruppen im Spectrum Ausdruck findet. Die Atomgewichte der Elemente dieser Reihe sind:

$$O = 16, \quad S = 16 + 1.16, \quad Se = 16 + 4.16, \quad Te = 16 + 7.16$$

5. Die Halogene bestehen alle aus Fluor und aus Sauerstoff in verschiedenen Formen der Condensation; die Atomgewichte der Elemente dieser Gruppe $Cl = 19 + 16$, $Br = 19 + 4.16$, $J = 19 + 7.16$ drücken dieselben Beziehungen aus. In dieser Reihe hat man bekanntlich schon vor sehr geraumer Zeit die Zusammengesetztheit einzelner Glieder derselben vermuthet und sich ebenfalls dieselben aus Fluor und Sauerstoff bestehend gedacht.

6. Die Spectren der Elemente der Stickstoffgruppe sind im minder brechbaren Theile mit jenem des Stickstoffspectrums, im brechbareren Antheile mit jenem der Spectren der Elemente der Sauerstoffgruppe homolog. Dementsprechend bestehen die Elemente der Stickstoffgruppe aus Stickstoff und Sauerstoff in verschiedenen Condensationsstufen, was auch mit den Atomgewichten: $N = 14$, $P = 14 + 16$, $As = 14 + 4.16$, $Sb = 14 + 7.16$ übereinstimmt.

Wenn man an dieser Hypothese festhält, so erscheinen die merkwürdigen Beziehungen der Atomgewichte der Elemente zu einander vollkommen verständlich. Wir haben es dann bei den sogenannten Elementen der anorganischen Chemie wirklich mit homologen Reihen zu thun, die ganz und gar den homologen Verbindungsreihen der organischen Chemie an die Seite zu stellen

sind, was übrigens schon von verschiedenen Autoren vermuthet wurde, und die Elemente einer Verticalreihe sind als homologe Elemente zu betrachten.

Weiter sehen wir, dass mit steigender Condensation der Materie der elektropositive, metallische Charakter immer mehr hervortritt, es haben die höheren Glieder einer Reihe immer mehr minder metallische Eigenschaften, so z. B. das Antimon, Tellur, Silicium, das Aluminium und selbst das Jod.

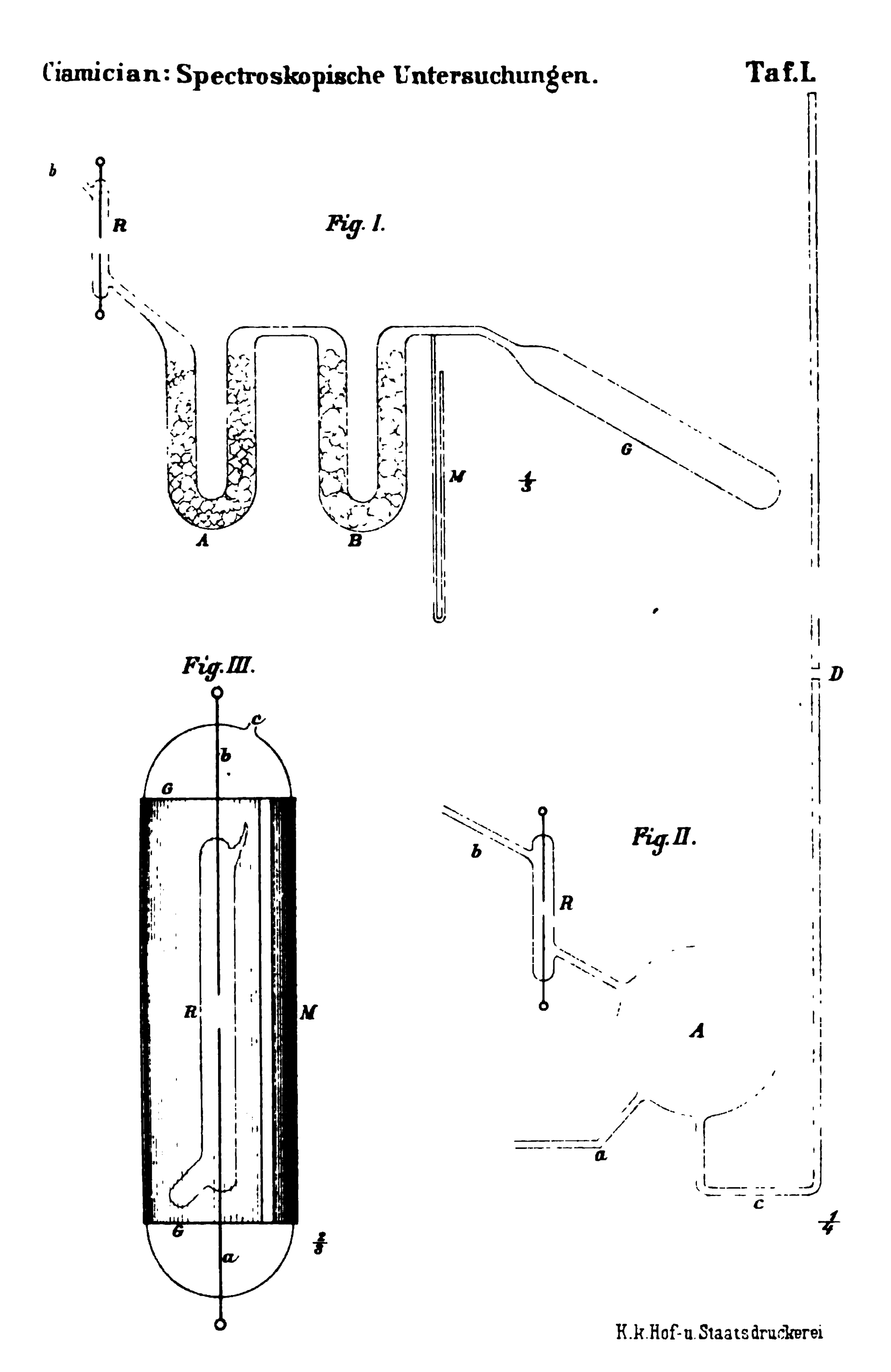
Auch begreift man leicht, dass die Elemente einer horizontalen Reihe, namentlich bei hohen Atomgewichten manche Verwandtschaft miteinander aufweisen, so z. B. das Tellur mit Antimon, weil gerade bei den höheren Gliedern der eine, allen Reihen gemeinsame Bestandtheil am meisten vorherrscht.

Über die Art der Bindung der Atome der Grundelemente Kohle, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, bei der Bildung der anderen Stoffe kann man sich zur Stunde natürlich keine Vorstellung machen, jedenfalls müssen da andere Gesetze obwalten, als diejenigen, welche bei der Entstehung der gewöhnlichen Verbindungen gelten. Wahrscheinlich hängt damit die Valenz und die wechselnde Valenz der bisherigen Elemente zusammen.

Es kommt noch in Betracht, dass die Mendelejeff'schen Gesetzmässigkeiten der Atomgewichte nur nahezu gelten, es ist nicht genau $16 + 19 = Cl$, da das Atomgewicht des Chlors = 35·457 ist; wenn nun wirklich das Chlor aus Fluor und Sauerstoff besteht, so hängt die Frage, warum das Chlor nicht genau das Atomgewicht 35 habe, mit jener andern zusammen, ob überhaupt das Moleculargewicht in allen Fällen ganz genau gleich der Summe der Atomgewichte sei, oder ob das auch nur annähernd gelte.

Die bis jetzt unüberwindliche Schwierigkeit, bei so einfachem Sachverhalte, die Elemente wirklich zu zersetzen, kann nicht als Gegengrund für die aufgestellte Hypothese geltend gemacht werden, da selbst die künstliche Überführung verschiedener allotroper Zustände ineinander bis jetzt in manchen Fällen nicht bewerkstelligt werden konnte (Diamant).

Es ist wahrscheinlich, dass die sämmtlichen heutigen Urstoffe sich auf die typischen Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Fluor werden zurückführen lassen; damit ist



K. k. Hof- u. Staatsdruckerei

Arsen

Antimon

Arsen

Calcium

Strontium

Baryum

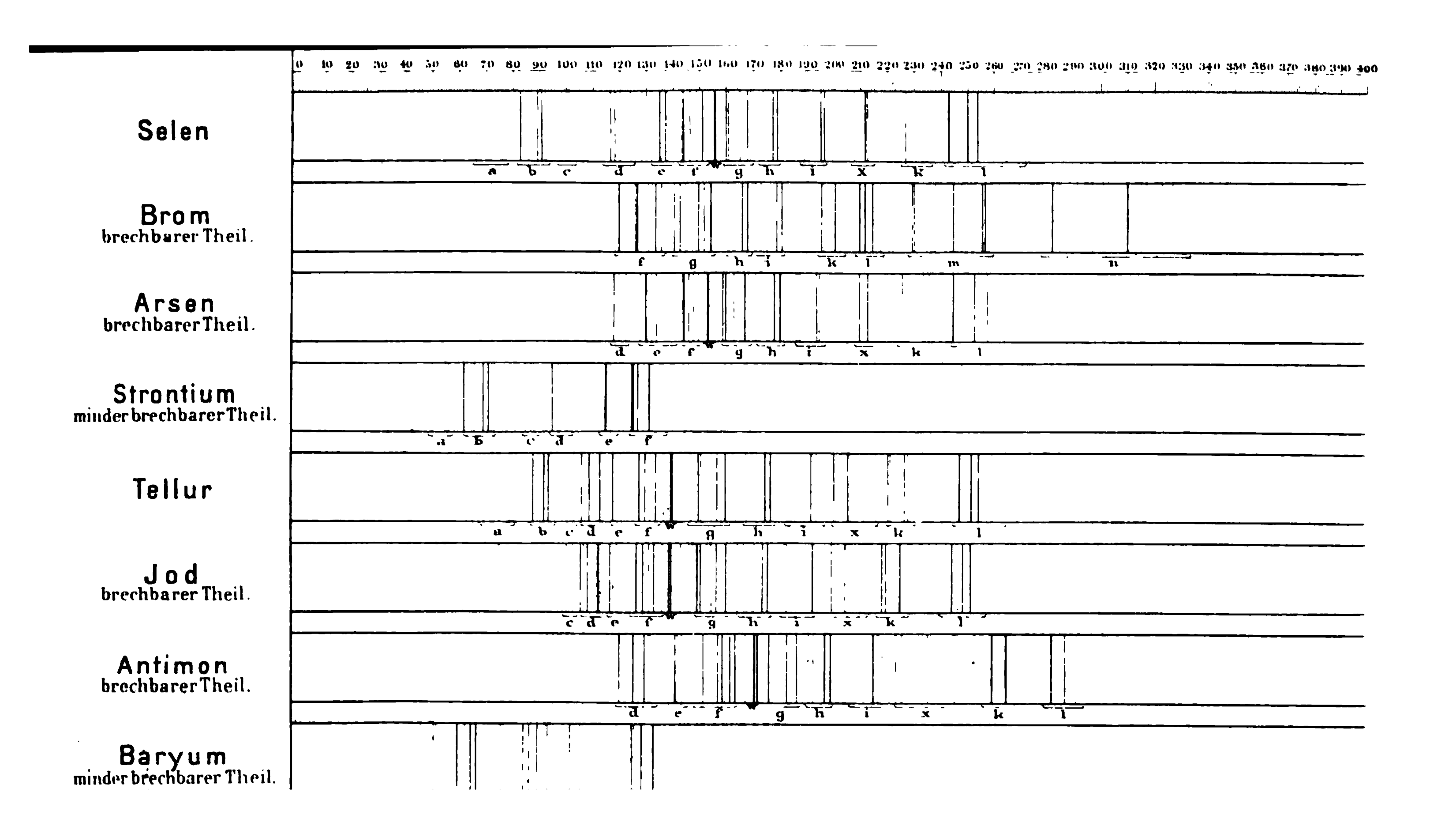
K.k.Hof-u.Staatsdruckerei

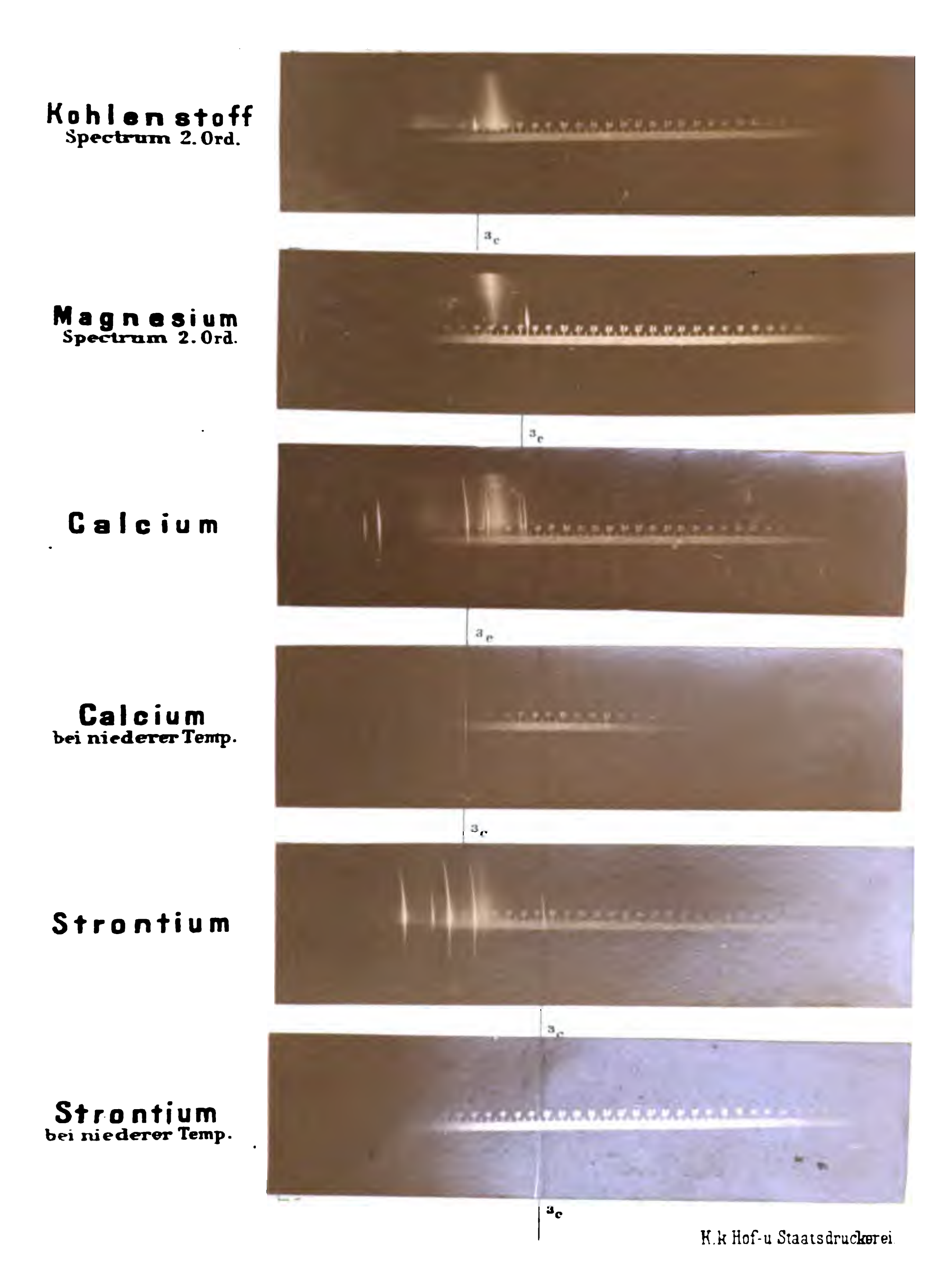
Aluminium



Aluminium
Kohlenstoff
Spectrum 2.0rd.
Magnesium
Spectrum 2.0rd.
Magnesium
Spectrum 1.0rd.
Calcium
bei niederer Temp.
Strontium
bei niederer Temp.
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400

0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 [illegible]


0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180 190 200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330 340 350 360 370 380 390 400
Selen
Brom
brechbarer Theil.
Arsen
brechbarer Theil.
Strontium
minder brechbarer Theil.
Tellur
Jod
brechbarer Theil.
Antimon
brechbarer Theil.
Baryum
minder brechbarer Theil.


Kohlenstoff
Spectrum 2. Ord.
Magnesium
Spectrum 2. Ord.
Calcium
Calcium
bei niederer Temp.
Strontium
Strontium
bei niederer Temp.
K.k Hof-u Staatsdruckerei

aber allerdings nicht gesagt, dass dieselben als die letzten Componenten der Materie zu betrachten seien.

Dieser Abhandlung ist noch eine fünfte Tafel beigegeben mit photographischen Aufnahmen von Spectren, und zwar der Spectren von Kohle (zweiter Ordnung), Magnesium (zweiter Ordnung), Calcium und Strontium bei hoher und niederer Temperatur. Die Spectren wurden auf englische Gelatine-Emulsionplatten photographisch aufgenommen mit Hilfe eines allerdings sehr primitiven Apparates, welcher im Principe dem Spectrographen von H. W. Vogel entsprach.

Man kann trotz der mit Recht gerühmten Empfindlichkeit der trockenen Gelatineplatten doch mit Sicherheit nur die blauen und violetten Linien aufnehmen, die weniger brechbaren Theile des Spectrums können nur in Ausnahmsfällen, wo man über besonders günstige Intensitätsverhältnisse verfügt, wie z. B. beim Sonnenspectrum, oder beim Wasserstoffspectrum mit Vortheil photographisch aufgenommen werden. Daher habe ich mich auf das Photographiren des brechbareren Endes des Spectrums beschränkt, und die Tafel 5 soll eben zur objectiven Demonstration der Homologieverhältnisse, welche zwischen Kohle und Magnesium und zwischen letzterem und Calcium und Strontium bestehen, dienen; es ist hier immer nur die violette mit 3 *c* bezeichnete Linie, welche aufgenommen werden konnte, und die in allen vier Spectren wiederkehrt.

Ich hoffe demnächst, mit besseren Apparaten ausgerüstet, namentlich durch Anwendung von Quarzprismen noch andere Photographien von Spectren bringen zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde zum grössten Theile im physikalischen Cabinete des Herrn Prof. Dr. Pierre an der technischen Hochschule, die photographischen Aufnahmen im chemisch-physikalischen Institut des Herrn Prof. Dr. J. Loschmidt ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, hiermit beiden Herren Professoren öffentlich meinen Dank auszusprechen. Herrn Prof. Dr. Hermann W. Vogel in Berlin, welcher mir in liebenswürdigster Weise mit seiner reichen Erfahrung zu Hilfe kam, bin ich ebenfalls zu vielem Danke verpflichtet; und endlich kann ich

nicht umhin, dem hiesigen Photographen Herrn Dr. Székely meinen wärmsten Dank auszudrücken für die seltene Zuvorkommenheit, mit welcher er mir beim praktischen Erlernen des photographischen Verfahrens zur Seite gestanden hat und für die grosse Liberalität, mit der er auch forthin mir sein Atelier zur Verfügung stellte.

NACHSCHRIFT.

Über das Spectrum des Berylliums.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

In der Sitzung des 1. Juli hatte ich die Ehre, der hohen Akademie eine Abhandlung zu überreichen, in welcher ich die Homologie der Spectren der chemischen Elemente zum Gegenstande eines eingehenden Studiums machte. Ich habe bei der Besprechung der Spectren der Elemente Kohlenstoff, Bor und Magnesium hervorgehoben, dass es sehr wünschenswerth wäre, auch das Spectrum des Berylliums zu kennen. Durch die Freundlichkeit des Inhabers der hiesigen Firma Schorm und Comp., welcher mir in seinem Laboratorium auf elektrolitischem Wege dargestelltes Beryllium zur Verfügung stellte, bin ich schon jetzt in der Lage über das Spectrum dieses seltenen Metalles Einiges mitzutheilen. Ich benütze die Gelegenheit um Herrn Schorm für seine Liebenswürdigkeit meinen Dank auszudrücken.

Das Spectrum des Berylliums wurde erhalten durch Beobachtung des zwischen Berylliumelektroden in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgase überspringender Inductionsfunken; dabei ist die Einschaltung einer Leydener Flasche unbedingt nothwendig.

Das Spectrum des Berylliums schliesst sich vollkommen an die Spectren der Kohle, des Bors und des Magnesiums an. Es ist mit diesem vollständig homolog.

Vom Beryllium konnte ich bisher nur ein Spectrum zweiter Ordnung erhalten. Es besteht genau so wie das Kohlenstoffspectrum aus einer dreifachen Linie $2c$ im grünen Feld und aus einer intensiven violetten Linie $3c$. Die schwache gelbgrüne Linie

1c des Kohlenstoffes und des Magnesiums konnte ich bis jetzt nicht auffinden.

Die Wellenlängen dieser Linien sind nach meinen vorläufigen Messungen:

Bor		Beryllium		Kohlenstoff	
2c	498,1	2c	509,7	2c	514,6
	496,6		508,8		512,8
	496,4		508,0		513,2
3c	359,6	3c	401,5	3c	427,0

Wie man sieht, liegen die Linien des Berylliums zwischen jenen des Kohlenstoffs und des Bors. Ich werde demnächst sowohl die Zeichnung des Berylliumspectrums, als auch die Resultate einer genaueren, endgiltigen Wellenlängenmessung veröffentlichen.

Das Beryllium würde somit in einer Horizontalreihe mit dem Kohlenstoff, Bor und Magnesium in den Mendelejeff'schen Tabellen gehören. Alle diese vier Elemente haben unter einander homologe Spectren, in welchen rothe Linien fehlen.

Der in dieser Abhandlung begründeten Hypothese zufolge würden alle diese vier Stoffe aus derselben Materie in verschiedenen Stadien der Condensation bestehen und man kann diese Gruppe der Elemente Kohlenstoff, Bor, Beryllium und Magnesium die Gruppe der Carbonoïden nennen.

XIX. SITZUNG VOM 15. JULI 1880.

Herr Dr. Fitzinger übernimmt als Alterspräsident den Vorsitz.

Herr Ludwig E. Tiefenbacher, Ingenieur und Beamter der Westbahn in Wien, übermittelt ein Exemplar seines Druckwerkes, betitelt: „Die Rutschungen, ihre Ursachen, Wirkungen und Behebungen.“

Das w. M. Herr Dr. L. J. Fitzinger überreicht die V. Abtheilung seiner „Geschichte des k. k. Hof-Naturalien-Cabinetes in Wien“, welche die zweite Hälfte der Periode unter Kaiser Ferdinand I. von Österreich von 1842 bis zum Rücktritte des Kaisers von der Regierung Anfangs December 1848 umfasst.

Das wirkl. Mitglied Herr Director Dr. Franz Steindachner übersendet zwei ichthyologische Abhandlungen unter dem Titel: „Beiträge zur Kenntniss der Flussfische Südamerikas (II.)“ und „Ichthyologische Beiträge (IX.)“, ferner eine „Vorläufige Mittheilung über eine neue Riesenschlange *(Python Breitensteinii)* aus Borneo“.

Das c. M. Herr Prof. J. Wiesner übersendet eine im pflanzenphysiologischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Arbeit der Herren Dr. Karl Mikosch und Dr. Adolf Stöhr betitelt: „Untersuchungen über den Einfluss des Lichtes auf die Chlorophyllbildung bei intermittirender Beleuchtung.“

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig übersendet folgende Abhandlungen über Arbeiten aus seinem Laboratorium:

1. „Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub“, von Herrn Dr. Hans Jahn, II. Abhandlung.

2. „Über die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodide von Kohlenwasserstoffen und eine neue Synthese des Acetylens", von Herrn Dr. W. Suida.
3. „Über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen", von Herrn Oscar Freiherrn von Dumreicher.

Ferner übersendet Herr Professor Ludwig eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. J. Mauthner ausgeführte Arbeit: „Über die bei der Einwirkung von Ammoniak und Wasser auf einige chinonartige Naphtolderivate entstehenden Verbindungen."

Herr Dr. J. M. Eder übersendet eine Abhandlung über die von ihm mit Herrn E. Valenta ausgeführte Untersuchung: „Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins" (II. Fortsetzung), von Herrn Professor K. Zulkowsky in Brünn.
2. „Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte", von Herrn Dr. J. M. Eder in Wien.
3. Nachschrift zur Abhandlung: „Spectroskopische Untersuchungen", von Herrn Dr. G. L. Ciamician in Wien.

Ferner legt der Secretär zwei versiegelte Schreiben zur Wahrung der Priorität vor:

1. Von den Herren Professor Dr. Edm. Reitlinger und Dr. Friedrich Wächter in Wien bezüglich einer neuen Art elektrischer Figuren.
2. Von Herrn Dr. Friedrich Wächter bezüglich der von ihm ausgeführten Zerlegung flüssiger Isolatoren durch den Inductionsstrom.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak überreicht folgende Mittheilung: „Über die Isomorphie der rhomboëdrischen Carbonate und des Natriumsalpeters".

Herr Hofrath Tschermak berichtet ferner über die von Herrn Dr. Friedrich Becke ausgeführten Messungen an Krystallen von Tellursilber, welches Herr Gentsch auf Stufen von Botes bei Zalathna in Siebenbürgen aufgefunden hat.

Das w. M. Prof. v. Barth überreicht folgende sechs in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. „Über Pyroguajacin", von Herrn H. Wieser.
2. „Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub", von Herrn K. Bötsch.
3. „Zur Kenntniss der Saligeninderivate", von Herrn K. Bötsch. Nach dem Vorgange von Cannizzaro und Körner hat
4. „Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe", von Herrn Dr. G. L. Ciamician. (Vorläufige Mittheilung.)
5. „Über Phenolorthosulfosäure und ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali", von Herrn Dr. J. Herzig.
6. „Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure", von Herrn A. Cobenzl.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de ciencias medicas fisicas y naturales de la Habana. Tome XVII. Entrega 191. Junio 15. Habana, 1878; 8°.

Ackerbau-Ministerium, k. k.: Statistisches Jahrbuch für 1879. 3. Heft, 1. Lieferung. Wien, 1880; 8°.

Akademie, kaiserlich Leopoldino-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVI. Nr. 11—12. Halle a. S., 1880; 4°.

— der Wissenschaften, Königl. Preuss., zu Berlin: Monatsbericht. März, 1880. Berlin; 8°.

— — Über Veränderung der Wasserstände in den preussischen Strömen, von G. Hagen. Berlin, 1880; 4°.

— — Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Classe. 1880. 2. Heft. München, 1880; 8°.

Apotheker-Verein, Allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVIII. Jahrg. Nr. 19 u. 20. Wien, 1880; 4°.

Astronomische Mittheilungen von Dr. Rudolf Wolf. Nr. 48 bis 50. Zürich, 1879—80; 8°.

— Nachrichten. Band 97. 15, 16, 18, 19. Nr. 2319, 2320, 2322—2323. Kiel, 1880; 4°.

Berlin, Universität: Druckschriften pro 1879—80. 4 Stücke 4°.

Bibliothèque universelle: Archives des Sciences physiques et naturelles. 3ᵉ Période. Tome III. Nr. 6.—15. Juin 1880. Genève, Lausanne, Paris 1880; 8⁰.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XC, Nr. 26. Paris, 1879; 4⁰.

Delesse, M.: Carte agronomique du Département de Seine—et—Marne. Paris, 1880; 8⁰.

Gesellschaft, österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XV. Band, Juli-Heft 1880. Wien, 1880; 4⁰.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XLI. Jahrg. Nr. 25 bis 28. Wien, 1880; 4⁰.

Heidelberg, Universität: Akademische Schriften pro 1879—80. 13 Stücke 4⁰ et 8⁰.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. V. Jahrgang, Nr. 25—28. Wien, 1880; 4⁰.

— — Zeitschrift. XXXII. Jahrgang, 5. Heft. Wien, 1880; gr. 4⁰.

Institute, the Anthropological of Great-Britain and Ireland: The Journal. Vol. IX. Nr. 4. May 1880. London; 8⁰.

Journal für praktische Chemie, N. F. Bd. XXII. Nr. 11 u. 12. Leipzig, 1880; 8⁰.

Landbote, Der steirische: Organ für Landwirthschaft und Landescultur. XIII. Jahrgang, Nr. 2—13. Graz, 1880; 4⁰.

Meteorologische Beobachtungen, Schweizerische: XVI. Jahrgang 1879. 2. & 3. Lieferung. 4⁰. — Supplementband: 5. Lieferung; 4⁰.

Militär-Comité, k. k. technisches u. administratives, III. Section: Militärstatistisches Jahrbuch für das Jahr 1876. II. Theil. Wien, 1880; 8⁰.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXVI. Band, 1880. VII. Gotha; 4⁰.

Montigny, M. Ch.: Notice sur la Scintillation des Étoiles. Bruxelles; 8⁰. — Notice sur la Difference des Pressions que l'air exerce sur le Baromètre. Bruxelles, 8⁰. — Sur la loit de Diminution des pressions des couches de l'air lorsque l'état de l'équilibre de l'atmosphère est troublé, particulièrement sous l'influence des Bourrasques. Bruxelles; 8⁰. — Recherches sur les variations de la Scintillation des étoiles selon l'état de l'atmosphère. Bruxelles 1878—78; 8⁰. —

Notice sur les Variations d'Intensité de la Scintillation et sur les changements de couleurs qui caractérisent ce phénomène. Bruxelles, 1878; 8°. — Récherches sur le changement de Couleurs qui caractérisent la scintillation des ètoiles de teintes rouge et orangée, ou du troisième type. Bruxelles, 1878; 8°- — Sur la Prédominance de la couleur bleue dans les observations de Scintillation aux approches et sous l'influence de la pluie. Bruxelles, 1879; 8°. — Notice sur la Scintillation de l'étoile principale de γ d'Andromède dans ses rapports avec la couleur de cette étoile. Bruxelles, 1879; 8°.

Nature. Vol. XXII. Nrs. 558. London, 1880; 4°.

Observations de Poulkova: Mesures micrométriques corrigées des Étoiles doubles par Otto Struve. St. Pétersbourg, 1879; folio. — Tabulae quantitatum Besselianarum pro annis 1880 ad 1884; edidit Otto Struve. Petropoli, 1879; 8°.

Observatoire météorologique de l'Université d'Upsal: Bulletin mensuel, Vol. XI. Année 1879. Upsal, 1879—80; fol. Janvier 1879, Nr. 1. fol.

Reichsforstverein, österr.: Osterr. Monatsschrift für Forstwesen. XXX. Band, Jahrgang 1880. Mai-, Juni und Juli-Heft. Wien; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik und physikalische Technik etc., von Dr. Ph. Carl. XVI. Band, 7. u. 8. Heft. München, 1879; 8°.

„Revue politique et littéraire" et „Revue scientifique de la France et de l'Étranger". Xe Année, 2e Série, Nr. 2. Paris, 1880; 4°.

Société impériale des Naturalistes de Moscou: Bulletin. Année 1879. Nr. 4. Moscou, 1880; 8°.

Society, the American geographical: Journal. Vol. X. New York, 1878; 8°.

— the Zoological of London: Proceedings for the year 1880. London; 8°. — Catalogue of the Library of the Zoological Society of London. 1880; 8°.

Tiefenbacher, Ludwig E.: Die Rutschungen, ihre Ursachen und Behebungen nebst Atlas. Wien; 8°.

United States northern Boundary Commission: Declinations of fixed Stars; Lewis Boss.

Verein der čechischen Chemiker: Listy chemické. IV. Jahrgang, Nr. 5—10. Prag, 1880; 8°.

— militär-wissenschaftlicher in Wien: Organ. XXI. Band, 1. Heft. Wien, 1880; 8°.

Vierteljahresschrift, österr., für wissenschaftliche Veterinärkunde. LIII. Band, 2. Heft. Jahrgang 1880. II. Wien; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 28. Wien, 1880; 4°.

Über das Pyroguajacin.

Von **Heinrich Wieser.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.) (XLIV.)

Wird Guajacharz der trockenen Destillation unterworfen, so entstehen der Hauptmenge nach, drei verschiedene Producte, u. zw.:

Guajol (Guajacen), ein flüchtiges, specifisch leichtes Öl, ferner

Guajacol, den grössten Theil des Destillates bildend, und endlich das

Pyroguajacin, welches die zuletzt übergehenden Mengen des öligen Destillates, besonders nach längerem Stehen, breiig erstarren lässt.

Während Unverdorben[1] und Sobrero[2] nur von den beiden erstgenannten Bestandtheilen des Destillates des Guajacharzes berichten, erwähnen zuerst Pelletier und Deville[3] das Auftreten eines festen, krystallisirten Körpers, welchem sie saure Eigenschaften zuschreiben.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen war nun das Studium der letztgenannten Verbindung.

Eingehender haben sich bisher mit dem Pyroguajacin Ebermayer[4] und später Hlasiwetz und Nachbaur[5] beschäftigt.

Ersterer unterwarf zum Zwecke der Darstellung des Pyroguajacin das Harz selbst der trockenen Destillation und reinigte das erhaltene Rohproduct durch Sublimation im Mohr'schen Apparate. Die Ausbeute betrug hiebei kaum 0·2%.

---

[1] Pogg. Ann. 8. 104.

[2] Ann. Ch. Ph. 48. 19.

[3] Ann. Pharm. 52. 402.

[4] J. pr. Ch. 62. 291.

[5] Ann. d. Pharm. 106. 339 u. 119. 266.

Hlasiwetz stellte das Pyroguajacin aus Guajacharzsäure durch langsames, vorsichtiges Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt dar, wobei dieselbe unter lebhaftem Aufschäumen in Guajacol (die Hauptmenge) und Pyroguajacin zerfällt, das sich aus den letzt übergehenden Partien des Destillates krystallinisch ausscheidet.

Zur Beschaffung des Pyroguajacin habe ich mich versuchsweise beider Methoden bedient und bin schliesslich bei der erstgenannten, der Destillation des Harzes selbst, stehen geblieben, vornehmlich desswegen, weil die Ausbeute an Guajacharzsäure keine besonders befriedigende war und die Darstellung derselben überdies zeitraubend und kostspielig ist.

Das in Arbeit genommene Quantum Harz (30 Kilogramme) wurde gröblich zerstossen, mit Bimssteinstückchen gemischt und in einer liegenden, cylinderförmigen, gusseisernen Retorte mit aufschraubbarem Deckel möglichst rasch destillirt. Der Retortenhals mündete in eine geräumige Glasvorlage, welche ihrerseits wieder mit einem Kühler und Kolben als Vorlage in Verbindung stand.

Die Retorte darf um ein Übersteigen des geschmolzenen und stark aufschäumenden Harzes zu hindern, höchstens zu Zweidrittel ihres Rauminhaltes mit der obengenannten Mischung gefüllt sein.

Die Ausbeute an Rohdestillat war 62% vom Gewichte des angewendeten Guajacharzes.

Das Destillat sondert sich alsbald in eine leichtere, gelbliche, wässerige, obenauf schwimmende Schichte, welche aber nur kleine Mengen von Brenzcatechin und Guajacol und einer flüchtigen Säure (wahrscheinlich Essigsäure) enthält und einen schweren, öligen, dunkelbraun gefärbten Theil, ein Gemenge der Eingangs angeführten Körper.

Nachdem der wässerige Antheil abgehoben worden war, wurde das Öl in eine nach aufwärts gerichtete, mit zwei Kühlern verbundene tubulirte Retorte gefüllt und mit gespannten Wasserdämpfen destillirt.

Wegen der Flüchtigkeit des Guajols muss die Destillation anfangs sehr vorsichtig geschehen.

Das Guajol scheidet sich in dem vorgelegten Kolben als eine hellgelbe, auf dem Wasser schwimmende Ölschichte ab. In dem Maasse als auch Guajacol überzudestilliren beginnt, wird das

Destillat specifisch schwerer, und wenn man beobachtet, dass die nachfliessenden Öltropfen im Wasser unterzusinken beginnen, ist es zweckmässig, die Vorlage zu wechseln. Die gewonnene Flüssigkeit enthält alles vorhanden gewesene Guajol, neben kleinen Mengen Guajacol.

In diesem Stadium ist es empfehlenswerth, die Flamme unter der Retorte zu vergrössern und den Dampfstrom zu verstärken. Der nun folgende Antheil des Destillates enthält die Hauptmenge des gebildeten Guajacols.

Im weiteren Verlaufe der Operation steigt der Siedepunkt des Retorteninhaltes beträchtlich und nimmt das Destillat allmälig eine dunkelbraune Farbe an, indem gleichzeitig der eigenthümliche Geruch des Guajacols verschwindet.

Sobald die übergehende Flüssigkeit im Kühler dicklich wird und kleine, darin schwimmende Krystalle erkennen lässt, wird die Vorlage abermals gewechselt.

Die von da an gewonnenen Öle lassen beim Stehen die Abscheidung von kugelförmigen Krystallaggregaten erkennen.

Bis auf einen geringen theerigen Rückstand lässt sich so fast der ganze Retorteninhalt überziehen. Der Theer für sich im Wasserstoffstrome destillirt, gibt dann weiter noch kleine Mengen von Guajacol und Pyroguajacin. Nach Monate langer Ruhe hatte sich das Pyroguajacin als ein krystallinischer Bodensatz von dem überstehenden Öle abgesondert und konnte durch Absaugen von demselben getrennt werden. Der Rückstand am Filter wurde wiederholt scharf abgepresst. Es bleibt ein fester, röthlicher Presskuchen zurück, der in der Reibschale zerkleinert, in einem Kolben mit wenig Alkohol übergossen und damit längere Zeit geschüttelt wird. Die alkoholische Lösung ist tiefroth gefärbt und enthält noch viel Guajacol, während die grösste Menge des Pyroguajacin als ein blendend weisses Pulver zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol, worin es schwer löslich ist, wird es nach dem Erkalten der Lösung in schönen bis $^3/_4$ Ctm. grossen, weissen, rhombischen Plättchen erhalten.

Die oben erwähnte rothe, guajacolhältige Lösung wird eingedampft und gibt ein unreineres Product.

Nach diesem Verfahren wurden aus 30 Kilogrammen Harz 102 Gramme vollkommen reines Pyroguajacin erhalten. Die durch

Absaugen getrennten Öle wurden nun im Wasserstoffstrome rectificirt und die höchstsiedenden Partien des Destillates lieferten nach mehrmonatlichem Stehen noch 41 Gramme Pyroguajacin, so dass daher im Ganzen 143 Gramme oder beiläufig 0·5% gewonnen werden konnten. Sicher bildet sich dasselbe in viel grösseren Quantitäten und ist der Grund der geringen Ausbeute in seiner grossen Löslichkeit in Guajacol, sowie darin zu suchen, dass es sich bei den wiederholten Destillationen zum Theile zersetzt.

Was die Zusammensetzung des Pyroguajacin betrifft, so haben Ebermayer und Hlasiwetz bei der Analyse verschiedene Zahlen gefunden, und demgemäss auch verschiedene Formeln vorgeschlagen.

	C_7H_7O (Ebermayer)	$C_{19}H_{22}O_3$ (Hlasiwetz)
C	78·50	76·51
H	6·54	7·39
O	14·95	16·10
	99·99	100·00

Ich verwendete zur Analyse Pyroguajacin in sehr grossen, schön ausgebildeten Krystallen; dieselben wurden, obwohl farblos, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und endlich im Trichter sublimirt.

Die Ergebnisse der Verbrennungen waren folgende:

I. 0·22875 Grm. Substanz gaben 0·1257 H_2O und 0·6392 CO_2
II. 0·20375 „ „ „ 0·1150 „ „ 0·5727 „
III. 0·24175 „ „ „ 0·1420 „ „ 0·6780 „

	I.	II.	III.
C	76·21	76·66	76·50
H	6·11	6·27	6·52
O	17·68	17·07	16·98

Daraus lässt sich als einfachster Ausdruck der Zusammensetzung die Formel C_6H_6O, respective eine polymere, berechnen, welche verlangt:

C	76·59
H	6·38
O	17·02.

Die Eigenschaften des Pyroguajacin anlangend, krystallisirt dasselbe in ziemlich grossen rhombischen Krystallblättchen mit

lebhaftem Glanze, schmilzt bei 180·5° C. (uncorr.), ist im kochenden Wasser nicht absolut unlöslich, in Alkohol schwer und auch in Äther nicht sehr leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist ohne Reaction gegen Eisenchlorid. Die Angabe Nachbaur's[1] die alkoholische Lösung des Pyroguajacin gebe mit dem genannten Reagens eine grüne Färbung, dürfte aus einem geringen Guajacolgehalte seines Präparates zu erklären sein.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Pyroguajacin mit dunkelblauer Farbe, auf Zusatz von Wasser entsteht ein dunkelblauer flockiger Niederschlag, während die obenstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Sublimirtes Pyroguajacin erscheint meist in kleinen, verfilzten Nadeln, mitunter enthalten diese aber auch Plättchen beigemischt; bei sehr langsamem Erhitzen erhält man deutliche spiessige Krystalle. Im Wasserstoffstrome sublimirt, erscheint das Pyroguajacin in ziemlich grossen Platten.

Acetylpyroguajacin. 1·5 Grm. Pyroguajacin wurden mit einem Überschusse von Acetylchlorid im Glasrohre eingeschmolzen und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Pyroguajacin war vollkommen gelöst und beim Öffnen der Röhre entwich Salzsäure. Der Röhreninhalt wurde im Wasserbade zur Trockene gebracht und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Acetylpyroguajacin krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, welche anfangs zu kugelförmigen Gruppen vereint in der Flüssigkeit anschiessen.

Als Schmelzpunkt wurde 122° C. (uncorr.) gefunden. Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0·21855 Grm. Substanz gaben 0·1197 Grm. H_2O und 0·5777 Grm. CO_2

II. 0·2075 Grm. Substanz gaben 0·1152 Grm. H_2O und 0·5475 Grm. CO_2.

Daraus berechnet sich	Versuch	
$C_{22}H_{22}O_5 = C_{18}H_{16}O_3(C_2H_3O)_2$	I.	II.
C......72·13	72·09	71·96
H...... 6·01	6·08	6·17
O......21·85	21·83	21·87

[1] Ann. Ch. Ph. 106. 339.

Weder mit den von den früher genannten Forschern angegebenen Formeln, noch mit einer andern polymeren von C_6H_6O ausser $C_{18}H_{18}O_3$ lassen sich die angegebenen Resultate in Einklang bringen. Die Moleculargrösse des Pyroguajacin lässt sich demgemäss durch $C_{18}H_{18}O_3$ ausdrücken und es enthält zwei durch Acetyl ersetzbare (Hydroxyl-)Wasserstoffe.

Diese Annahme wird durch einige weiter unten mitzutheilende Versuche bestätiget.

Zum Beweise, dass wirklich ein Acetylproduct vorlag, habe ich eine kleine Menge des Körpers mit Wasser und Ätzbaryt am Rückflusskühler erhitzt, filtrirt, eingedampft und mit etwas Alkohol und Schwefelsäure erwärmt. Die Bildung von Essigäther konnte deutlich nachgewiesen werden.

Um mich zu vergewissern, dass nicht etwa noch ein drittes Acetyl eingeführt werden könne, wurden 2 Grm. Pyroguajacin mit 2 Grm. geschmolzenen Natriumacetats und circa 8—10 Grm. Essigsäureanhydrid nach der Methode von Liebermann und Hörmann, am Rückflusskühler 5 Stunden lang gekocht. Die fast farblose Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wurde mit Wasser übergossen und stehen gelassen. Der sich abscheidende Niederschlag wurde abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das umkrystallisirte Product war dem äusseren Anscheine nach, mit dem früher erhaltenen Körper identisch, eine Annahme, welche durch die vorgenommene Elementaranalyse und Schmelzpunktsbestimmung erhärtet wurde.

0·21225 Grm. Substanz gaben 0·1190 Grm. H_2O und 0·5595 Grm. CO_2, somit

		Theorie
C	71·89	72·13
H	6·22	6·01.

Der Schmelzpunkt wurde bei 122° C. (uncorr.) gefunden.

Das vorliegende Präparat war daher ohne Zweifel ebenfalls Diacetylpyroguajacin.

Dibenzoylpyroguajacin. Benzoylchlorid wirkt schon bei ganz gelindem Erhitzen am Rückflusskühler auf Pyroguajacin ein, es entweicht Salzsäure in grossen Mengen und das Pyroguajacin ist in kurzer Zeit vollkommen gelöst. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser übergossen, wiederholt mit einer Lösung von Natrium-

carbonat geschüttelt und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. Das erhaltene Benzoylproduct krystallisirt schwer und nur undeutlich. Schmelzpunkt 179° C. (uncorr.).

Die Verbrennung lieferte folgende Daten: 0·1938 Grm. Substanz gaben 0·0905 Grm. H_2O und 0·5557 Grm. CO_2.

Theorie für $C_{32}H_{26}O_5 = C_{18}H_{16}O_3(C_7H_5O)_2$	Versuch
C...... 78·37	78·19
H...... 5·31	5·19

Um über die Moleculargrösse des Pyroguajacin, sowie über die Anzahl der darin enthaltenen Hydroxylgruppen einen weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde die Kaliumverbindung desselben in folgender Weise dargestellt.

Beiläufig ein Gramm Pyroguajacin wurde in sorgfältig entwässertem Äther, in welchem Natrium durch 24 Stunden vollkommen blank blieb, gelöst und in die Flüssigkeit Kalium in reinen Stückchen eingetragen, hierauf im Wasserbade gelinde erwärmt.

Unter Wasserstoffentwicklung scheidet sich alsbald am Boden des Kolbens, sowie an der Oberfläche des Kaliums eine weisse, theils flockige, theils pulverförmige Verbindung ab. Wenn nach längerem Erwärmen die Menge derselben nicht mehr zunimmt, werden die überschüssigen Kaliumstückchen entfernt und der weisse Niederschlag filtrirt.

Die abfiltrirte Substanz wird rasch über Schwefelsäure gestellt, da sie sich sonst leicht oberflächlich roth färbt.

Die bei 100° getrocknete Verbindung wurde im Platintiegel mit Schwefelsäure übergossen und das Kalium als Sulfat gewogen.

0·3385 Grm. Substanz lieferten 0·1590 Grm. Kaliumsulfat, somit 21·08% Kalium. Die Formel $C_{18}H_{16}K_2O_3$ verlangt 21·83%.

Brompyroguajacin. Löst man Pyroguajacin in heissem Eisessig auf, und setzt zur Lösung Brom tropfenweise zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb erscheint, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit und richtiger Concentration derselben, das gebildete Tribromproduct in äusserst zarten, zu Kugeln vereinigten Nadeln, von meist röthlichgelber Farbe heraus. Die Verbindung schmilzt bei 172° C. (uncorr.) und ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich. Die Brombestimmung wurde durch Glühen mit gebranntem Kalk ausgeführt.

0·4620 Grm. Substanz gaben 0·499 Grm. Silberbromid, d. i. 0·2125 Grm. oder 46·0% Brom. Die Formel $C_{18}H_{15}Br_3O_3$ verlangt 46·24% Brom.

Während ich die vorstehend beschriebenen Versuche ausführte, habe ich mich auch vielfach bemüht, die Dampfdichte des Pyroguajacin zu bestimmen, um jeden Zweifel an der Moleculargrösse desselben auszuschliessen. Aber weder bei der Anwendung der V. Meyer'schen Methode (Wood'sche Legirung als Sperrflüssigkeit, Erhitzung im Schwefeldampfe), noch bei Benützung des C. und V. Meyer'schen Verfahrens (Erhitzung im Bleibade in einer Stickstoffatmosphäre) konnte ein brauchbares Resultat erzielt werden, da stets Verkohlung eintrat.

Durch die besondere Freundlichkeit des Herrn Professors v. Sommaruga war ich in die angenehme Lage versetzt, eine Bestimmung nach der von ihm modificirten Dumas-Habermann'schen Methode im theilweisen Vacuum ausführen zu können. Auch hier missglückte die erste Bestimmung im Schwefeldampfe.

Inzwischen hatte ich die Beobachtung gemacht, dass das Pyroguajacin bei einem Drucke von 80—90^{mm} bei 258° C. siedet. Ein Versuch, die Dampfdichtenbestimmung bei dem genannten Drucke und einer Temperatur von circa 290° vorzunehmen, hatte also vielleicht Aussicht ein besseres Resultat zu geben. Auch diesen zu machen, gestattete mir die Zuvorkommenheit des Herrn Professors v. Sommaruga, und in der That war er von Erfolg gekrönt.

Bei dieser Dichtenbestimmung waren die Ergebnisse der Beobachtung folgende:

Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons 16·7332.

Temperatur während der Wägung 25° C.

Barometerstand „ „ „ 750·1^{mm}

Gewicht des mit Dampf gefüllten Ballons 16·7155.

Temperatur während des Zuschmelzens 291° C. (Wood's Legirung.)

Capacität des Ballons 140·3 CC.

Volum des zuerst eingetretenen Quecksilbers 138·1 CC.

Volum der Luftblase 2·2 CC.

Temperatur bei dieser Bestimmung 28·5° C.

Druck auf die eingeschlossene Luftblase $93 \cdot 1^{mm}$.

Aus obigen Daten berechnet sich die Dampfdichte für das Pyroguajacin mit

$$9 \cdot 53 \qquad C_{18}H_{18}O_3 \quad \text{erfordert} \quad 9 \cdot 76.$$

Die Substanz war nach dem Auskühlen des Ballons zwar braun gefärbt, aber wieder krystallinisch erstarrt und erwies sich, geringe Verunreinigungen ausgenommen, als Pyroguajacin.

Reduction des Pyroguajacin durch Destillation über erhitzten Zinkstaub. Je 2 Grm. wurden mit der zwanzigfachen Menge Zinkstaub gemischt und in einem langsamen Strom von Wasserstoff der Destillation unterworfen. Man erhielt ein krystallinisches, mit etwas Öl durchtränktes Destillat von licht bräunlichgelber Farbe. Ein mit gewogener Vorlage ausgeführter Versuch gab nahezu $67^0/_0$ Ausbeute an Rohdestillat. Man löst das erhaltene Product in Äther und filtrirt von etwas übergerissenem Zinkstaub. Die erhaltene Lösung ist dunkelbraun mit deutlicher grüner Fluorescenz.

Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelber halbfester Rückstand, welcher das Reductionsproduct neben etwas unzersetzt übergegangenem Pyroguajacin enthält. Um das letztere zu entfernen, behandelte ich das Gemisch mit verdünnter, kochender Kalilauge, welche das Pyroguajacin auflöst, während eine Einwirkung derselben auf den Kohlenwasserstoff nicht zu besorgen war.

Dieses Auskochen muss so lange fortgesetzt werden, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure ganz klar bleibt; nur dann kann man die Entfernung des Pyroguajacin als durchgeführt ansehen. In den meisten Fällen musste es fünf- bis sechsmal wiederholt werden. Dabei erleidet man begreiflicher Weise immer einige Verluste, zumal die Flüssigkeiten häufig trübe durch das Filter laufen.

Der so gereinigte Kohlenwasserstoff wird zur Entfernung der Kalilauge wiederholt mit Wasser ausgekocht und durch möglichst kräftiges Pressen von dem anhängenden Öle befreit. Der rückständige feste Theil wurde im Wasserstoffstrome destillirt, abermals abgepresst, aus einer kleinen Retorte destillirt und die erhaltenen reinsten Partien des Destillates sublimirt.

Das reine Product stellt grosse, lebhaft glänzende Krystallblätter dar, welche schwach blaue Fluorescenz zeigen, besitzt einen charakteristischen, wenn auch schwachen Geruch, und ist besonders mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es löst sich mit grüner Farbe in einem Überschusse concentrirter Schwefelsäure. Der Erweichungspunkt wurde bei 97—98° C., der Schmelzpunkt aber zwischen 100—101° C. (uncorr.) mittelst eines Geissler'schen Thermometers gefunden. Der Körper gibt eine Verbindung mit Pikrinsäure, die aber nicht beim Vermischen der heissgesättigten alkoholischen Lösungen beider Substanzen, sondern erst bei weiterem Einengen der Flüssigkeit sich in braungelben prismatischen Nadeln ausscheidet. Der Schmelzpunkt derselben ist 120° C. (uncorr.)

Wegen der grossen Flüchtigkeit des Kohlenwasserstoffes mussten die Verbrennungen in einem langen Bajonnetrohr mit grosser Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0·2575 Grm. Substanz gaben 0·1770 Grm. H_2O, 0·870 Grm. CO_2

II. 0·2652 Grm. Substanz gaben 0·1878 Grm. H_2O, 0·898 Grm. CO_2.

Theorie für $C_{12}H_{12}$	Versuch I.	Versuch II.
C......92·31	92·13	92·34
H...... 7·69	7·64	7·86

Die Dampfdichte, ausgeführt nach der V. Meyer'schen Methode mit der Wood'schen Legirung als Sperrflüssigkeit, gab:

Theorie berechnet für $C_{12}H_{12}$	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
5·40	5·44	5·10	5·47

Die Formel $C_{12}H_{12}$ ist die eines Äthyl- oder Dimethylnaphtalins. Von dem ersteren Körper ist er sicher verschieden. Ein Dimethylnaphtalin ist bisher nicht bekannt. Das Verhalten des neuen Kohlenwasserstoffes bei der Oxydation mit Chromsäure, macht es aber nicht wahrscheinlich, dass er wirklich Dimethylnaphtalin ist.

Ich schlage dafür, um an seine Abstammung zu erinnern, den Namen Guajen vor.

Verhalten des Guajen gegen Oxydationsmittel.

Wird der Kohlenwasserstoff unter Erwärmen in der 8—10-fachen Menge Eisessig gelöst, und dann vorsichtig eine Lösung von Chromsäure in Eisessig zugefügt, so findet ohne Wärmeentwicklung und ohne Bildung von Kohlensäure eine Reaction statt. Die anfangs braune Flüssigkeit scheidet später einen feinpulverigen bräunlichen Körper ab, der aber nach einiger Zeit verschwindet, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün und klar wird.

Versetzt man die Essigsäurelösung mit beiläufig dem doppelten Volumen Wasser, so entsteht ein reichlicher gelblichweisser Niederschlag, der nach einiger Zeit sich zusammenballt und an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. In Massen erscheint der neue Körper schön schwefelgelb. Derselbe wird abfiltrirt, wegen seiner bedeutenden Löslichkeit in Wasser nur wenig gewaschen und auf einer porösen Thonplatte getrocknet.

Im Filtrate sind noch beträchtliche Mengen desselben gelöst. Destillirt man zwei Drittel der Flüssigkeit ab, so bleibt der grösste Theil der Essigsäure in der Retorte zurück und das neue Product geht mit den Wasserdämpfen in das Destillat über, aus welchem es dann mittelst Äther ausgezogen werden kann. Der lufttrockene Körper wurde mit Natriumcarbonat und Natriumbisulfit behandelt, aber diese Substanzen waren ohne Einwirkung darauf und da auch die Löslichkeitsverhältnisse desselben, denen des Guajen sehr nahe kommen, fehlte es an einem einfachen Mittel das gebildete Oxydationsproduct von beigemengtem Kohlenwasserstoff zu trennen. Eine vorläufige Trennung kann durch Sublimation bewerkstelligt werden, da das Guajen viel leichter und früher absublimirt, als das Oxydationsproduct. Um letzteres ganz rein zu erhalten, wurde es wiederholt mit Chromsäure behandelt bis der Schmelzpunkt constant blieb. Derselbe wurde bei 121—122° C. (uncorr.) gefunden. Die Verbindung sublimirt, wenn sie ganz rein ist, leicht und vollkommen in citronengelben, zu federartigen Gruppen vereinigten Nadeln unter Verbreitung eines ziemlich starken Geruches.

Die Elementaranalyse des sublimirten Productes ergab:

0·19725 Grm. Substanz gaben 0·095 Grm. H_2O und 0·558 Grm. CO_2.

Theorie für $C_{12}H_{10}O_2$	Versuch
C......77·42	77·15
H...... 5·37	5·35

Die vorliegende Verbindung kann wohl als Guajenchinon angesprochen werden, ihre Entstehung macht es sehr wahrscheinlich, dass im Guajen keine der Oxydation zugänglichen kohlenstoffhältigen Seitenketten vorhanden sind.

Bevor noch die Dampfdichte des Guajen gemacht war, konnte man die Vermuthung berechtigt finden, dieser Kohlenwasserstoff sei nichts Anderes als Reten.

Der nahe übereinstimmende Schmelzpunkt der beiden Körper sowohl, wie der ihrer Pikrinsäureverbindungen schienen darauf hinzudeuten, ebenso wie die Entstehung aus $C_{18}H_{18}O_3$. Herr Dr. A. G. Ekstrand war über Ersuchen so freundlich, eine Probe von Reten gefälligst zum Vergleiche zu überlassen, und so konnte die Verschiedenheit desselben vom Guajen, abgesehen von der Dampfdichte, vollkommen sicher festgestellt werden.

Durch die Entstehung eines Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ aus Pyroguajacin, kann es als bewiesen angesehen werden, dass man es mit einer Spaltung des Moleküls des letzteren, bei der Zinkstaubreaction zu thun habe. Nach den bisherigen Erfahrungen ist ferner anzunehmen, dass der Guajen liefernde Theil desselben mit dem C_6 enthaltenden Reste durch Sauerstoffbindung verknüpft sei. Damit stimmen auch die Versuche überein, welche nachweisen, dass in $C_{18}H_{18}O_3$ nur zwei Sauerstoffatome als Hydroxyle vorhanden sein können, während das dritte in anderer Art gebunden sein muss. Diesem Reste entstammt wohl auch das in geringer Menge auftretende ölige Product, von dem das Guajen durch Pressen etc. befreit werden musste. Leider war es in zu geringer Menge vorhanden, um gereinigt werden zu können, und obwohl ich mich bemühte, etwas davon zu sammeln, so konnte ich doch nicht einmal eine zu den bescheidensten Versuchen ausreichende Quantität davon gewinnen.

Verhalten des Pyroguajacin gegen schmelzendes Kaliumhydroxyd. Kaliumhydrat wurde unter Zusatz von wenig Wasser geschmolzen und in die etwas abgekühlte Masse Pyroguajacin eingerührt, indem man Sorge trug, eine möglichst rasche

Mischung zu erzielen. Das Pyroguajacin verschwindet alsbald und der Inhalt der Silberschale nimmt eine lichtgrüne Farbe an.

Die gebildete Kaliumverbindung des Pyroguajacin schwimmt auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse und erst bei höherer Temperatur beginnt sich die oxydirende Einwirkung des Kaliumhydroxydes bemerkbar zu machen. Die Farbe der Schmelze wird gelblich und gleichzeitig tritt die Entwicklung von weissen, eigenthümlich riechenden Dämpfen auf. Wird etwa 15—17 Minuten nach Eintritt der oben angegebenen Erscheinungen die Operation unterbrochen und die Schmelze in verdünnter Schwefelsäure gelöst, so bemerkt man die Abscheidung weissgrauer Flocken.

Diese unterscheiden sich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse und Eisenreaction scharf vom Pyroguajacin. Der Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sowie in Alkohol und Äther leicht löslich. Selbst sehr verdünnte, wässerige Lösungen färben sich auf Zusatz von Eisenchlorid schön dunkelblau, nach einiger Zeit entsteht ein blaugrauer Niederschlag unter Entfärbung der darüber stehenden Flüssigkeit. Anwesenheit freier Säuren verhindert die Reaction. Ist die Lösung concentrirter, so entsteht sofort ein blauer Niederschlag, die Flüssigkeit ist ebenfalls blau gefärbt und wird erst nach einiger Zeit farblos. Zur Reinigung wird die beim Ansäuern der Schmelze herausfallende Substanz in Äther aufgenommen, der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibende, noch dunkel gefärbte Rückstand, wiederholt in Äther gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Die nun lichtgelb gewordene Verbindung wird schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 202° (uncorr.).

Die Analyse derselben gab Zahlen, welche am nächsten auf die Formel $C_{11}H_{12}O_2$ stimmen. (C—75·1, H—6·4 gefunden im Mittel, C—75·0, H=6·8 berechnet.) Diese Formel ist aber angesichts der Bildung von Guajen so unwahrscheinlich, dass man an eine Verunreinigung, von der der Körper nicht leicht zu befreien war, denken musste. In der That dürfte wohl $C_{12}H_{12}O_2$ die richtige Formel darstellen, denn bei der Reduction mittelst Zinkstaub, erhielt man daraus ziemlich glatt Guajen, das an seinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnissen und am Schmelzpunkte als solches erkannt wurde. Leider war die mir zu Gebote stehende Menge (1·5 Grm., die ich aus 10 Grm. Pyroguajacin erhielt)

zu wenig, um weitere Reinigungsversuche, oder überhaupt andere Reactionen damit anstellen zu können. Ich war nur in der Lage zu constatiren, dass der Körper keine Säure ist, und beim Behandeln mit Acetylchlorid, ein in zarten, verfilzten Nadeln krystallisirendes Acetylproduct lieferte, wesshalb die Sauerstoffe höchst wahrscheinlich als Hydroxyle darin vorhanden sind.

Lässt man die Einwirkung des schmelzenden Kalis aber länger andauern, so tritt nach einiger Zeit ein Punkt ein, bei dem sich die Schmelze, ohne jedwede Ausscheidung klar in verdünnter Schwefelsäure löst. Äther nimmt aus dieser Lösung eine Säure auf, die nach dem Entfärben und Umkrystallisiren, aus sehr verdünnter wässeriger Lösung in farblosen Nadeln erhalten wird, während sie sich beim schnelleren Erkalten etwas concentrirterer Lösungen in Gestalt von Flocken ausscheidet, die kaum eine krystallinische Beschaffenheit erkennen lassen. Die Säure ist auch in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich, sehr schwer löslich in kaltem. Auch in verdünnter Lösung erzeugt Eisenchlorid eine höchst intensive rothviolette Farbenreaction. Die Substanz entsteht aber in so geringer Menge (aus 30 Grm. Pyroguajacin kaum 0·2 Grm.), dass ich auf eine Analyse verzichten musste. Sie dürfte wohl eine aromatische Oxysäure sein. Die Hauptmasse des Pyroguajacin wird unter diesen Umständen vollständig zerstört.

Weitere Versuche anzustellen, fehlte es mir an Materiale. Die Schwierigkeit und Kostspieligkeit der Beschaffung desselben, möge die Lücken der Arbeit entschuldigen.

Fasst man alle mitgetheilten Thatsachen zusammen, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Pyroguajacin die

nähere Formel

$$\begin{matrix} C_{12}H_{10} \begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown \\ \end{matrix} \\ \qquad\qquad > O \\ C_{6}H \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown OH \end{matrix} \end{matrix}$$

aufstellen, welche allerdings weit entfernt eine Constitutionsformel zu sein, die Entstehung von Diacetyl- etc. Producten, die Bildung des Guajen und des öligen Nebenproductes, sowie des Körpers $C_{12}H_{12}O_2$ erklärt. Die Structur des interessanten Kohlenwasserstoffes $C_{12}H_{12}$ ist allerdings noch vollkommen dunkel. Vielleicht genügen die mitgetheilten Daten ihn gelegentlich anderswo aufzufinden und zu erkennen, da eine Darstellung aus Pyroguajacin in grösseren Mengen wohl kaum durchführbar sein dürfte.

Schliesslich sei es mir gestattet, an dieser Stelle für die mir im Verlaufe der vorstehenden Arbeit zu Theil gewordene Unterstützung, durch Ertheilung vieler werthvoller Rathschläge, sowohl Herrn Prof. v. Barth wie auch Herrn Dr. Weidel meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Über das Verhalten einiger Harze bei der Destillation über Zinkstaub.

Von **K. Bötsch.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.) (XLV.)

a) Drachenblut.

Die Resultate, welche Ciamician[1] bei seinen auf Veranlassung des Professor v. Barth ausgeführten Untersuchungen über Harze und Harzsäuren erhielt, schienen mir interessant genug, um noch das Verhalten einiger anderen Harze in dieser Richtung zu studiren.

Ich habe zunächst das bei der Kalischmelze hauptsächlich Paraoxybenzoesäure liefernde Drachenblut und das vorzugsweise Protocatechusäure gebende Guajakharz, zum Gegenstand dieser Untersuchung gewählt.

Das Drachenblut wird in zwei Formen in den Handel gebracht und zwar in stangenförmigen und derben Stücken. Ich habe beide Sorten getrennt verarbeitet, kann aber gleich vorausschicken, dass das qualitative Ergebniss der Destillation des von Pflanzengummi befreiten Harzes in beiden Fällen gleich war und der Unterschied nur in den Mengenverhältnissen der gebildeten Producte lag. Das Stangendrachenblut, weitaus reiner als die andere Sorte, wird mit grösserem Vortheil verwendet.

Man erhält aus 1500 Grm. des käuflichen Stangendrachenblutes circa 1300 Grm. gereinigtes Harz, die bei der Destillation mit Zinkstaub beiläufig 400 C.C. eines braunen, angenehm aromatisch riechenden öligen Destillates gaben.

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesell. XI 269, 1344, XII 1658 Monatshefte für Chemie I. Bd., 3. Heft, S. 193, März 1880.

Die vorbereitenden Operationen sind im Wesentlichen in der von Ciamician [1] schon beschriebenen Weise ausgeführt worden.

Zur Reinigung des Rohdestillates wurde dasselbe mit gespannten Wasserdämpfen destillirt, wobei eine gewisse Menge unzersetzten Harzes als brauner Theer zurückbleibt. Dieser wurde mit Zinkstaub vermengt und nochmals destillirt. Nach ein- bis zweimaliger Wiederholung dieser Operation bleibt kein mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Rückstand. Das nunmehr schon viel hellere Öl wurde nun durch Fractioniren in eine zwischen 100—150° C. siedende Partie *(A)* und in eine bei 200—300° C. siedende *(B)* getheilt.

Auf erstere wirkte metallisches Natrium nur unerheblich ein. Sie wurde behufs Reinigung und Zerstörung von etwa vorhandenen sauerstoffhaltigen Verbindungen längere Zeit am Rückflusskühler mit diesem Metalle im Sieden erhalten, und zwar so lange, bis ein frisch eingetragenes Stück Natrium ganz blank blieb. Beim Abdestilliren der so gereinigten Öle, blieb im Fraktionskolben ein hellgelb gefärbtes, aromatisch riechendes, dickes, schweres Öl zurück, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, unkrystallisirten, glasartigen Masse erstarrte. Dieselbe war in Alkohol, Äther etc. selbst bei längerem Kochen unlöslich. In einer Retorte erhitzt, verflüssigt sie sich erst bei 300° C. und beginnt bei sehr hoher Temperatur zu destilliren. Die Dämpfe condensiren sich zu einer farblosen, starkriechenden Flüssigkeit, die nicht mehr erstarrte und einen Siedepunkt von 146° C. besitzt. Zwei Analysen welche ich ausgeführt habe, gaben Zahlen, die mit den für Styrol berechneten übereinstimmen.

I. 0·2334 Grm. Substanz gaben 0·7900 Grm. Kohlensäure und 0·1672 Grm. Wasser.

II. 0·2053 Grm. Substanz gaben 0·6938 Grm. Kohlensäure und 0·1426 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	C_8H_8
C......	92·33,	92·27	92·30
H	7·93,	7·72	7·69

Dass der in Rede stehende Kohlenwasserstoff wirklich als Styrol

[1] L. c.

und demgemäss der gesammte Rückstand in der Retorte als Metastyrol zu betrachten ist, wird auch durch einen Oxydationsversuch bestätigt, wobei reichliche Mengen von Benzoesäure entstehen.

Die von Metastyrol zuerst abdestillirten Verbindungen, konnten durch systematisch durchgeführtes, oftmaliges Fraktioniren gereinigt und in drei bei 111° C., 134—141° C. und endlich 145 bis 146° C. siedende Theile zerlegt werden.

Die Zwischen 111—112° C. siedende Partie wurde zufolge der Analyse und Dampfdichte als Toluol erkannt.

0 1846 Grm. Substanz gaben 0·6161 Grm. Kohlensäure und 0·1505 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_7H_8
C	91·00	91·3
H	9·09	8·7

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·053 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	1150 „
Ausgeflossenes „	255 „
Anfangstemperatur des Bades:	22° C.
Endtemperatur „ „	147° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	88 Mm.
Barometerstand:	745 Mm.

Gefunden	C_7H_8
3·09	3·17

Der Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation Benzoesäure.

Die Fraktion, welche ihren Siedepunkt zwischen 134—141° C. hatte, ergab bei der Analyse;

0·2010 Grm. Substanz gaben 0·6651 Grm. Kohlensäure und 0·1706 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_{10}
C	90·29	90·56
H	9·42	9·44

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0538 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	1340 „

Ausgeflossenes Quecksilber .... 256 Grm.
Anfangstemperatur des Bades: .... 21° C.
Endtemperatur „ „ .... 169° C.
Barometerstand: .... 746 Mm.

Gefunden	C_9H_{10}
3·74	3·66

Mit Chromsäure gemischt oxydirt entsteht nur Benzoesäure. Der vorliegende Kohlenwasserstoff war demnach Äthylbenzol.

Die letzte bei 145—146° C. übergehende Fraktion konnte als Styrol erkannt werden. Sie gab bei der Analyse:

0·2513 Grm. Substanz gaben 0·7282 Grm. Kohlensäure und 0·1663 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_8H_8
C	92·19	92·30
H	7·72	7·69

Der Antheil *(B)*, der Menge nach beiläufig 100 Cc., war ein dunkelgelbes, brenzlich riechendes Öl, auf das Natrium ausserordentlich heftig unter Verharzung einwirkte. Es enthielt keine Verbindungen, die etwa durch Kälte zum Auskrystallisiren zu bringen sind.

Es wurde ihm zunächst durch Schütteln mit concentrirter Kalilauge eine phenolartige Verbindung entzogen. Hiebei färbt sich die Lauge dunkel, während die öligen Bestandtheile heller wurden. Diese habe ich durch Destillation im Dampfstrome von der kalischen Flüssigkeit getrennt, weil eine vollständige Scheidung durch längeres Stehen nicht zu erreichen war. Die nunmehr übergehenden vom Wasser getrennten Öle *(C)* sind von hellgelber Farbe. Aus dem Retortenrückstande lässt sich durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure eine Verbindung *(D)* abscheiden, welche zunächst noch sehr dunkel gefärbt ist. Durch wiederholtes Umdestilliren im Wasserstoffstrome kann sie gereinigt werden und liefert endlich nach oftmaligem Fractioniren ein farbloses zwischen 236—240° C. constant siedendes Öl, von welchem ich, da die Menge desselben höchst unbeträchtlich war, kaum mehr als die empirische Formel $C_{16}H_{20}O_3$ ermitteln konnte, mit welcher die gefundenen analytischen Werthe allerdings nur annähernd übereinstimmen.

Aus dem Antheile *(C)* habe ich vergebens versucht, aldehyd- oder ketonartige Körper durch Schütteln mittelst Natriumbisulfit zu isoliren. Auch sie konnte ich durch systematisches Fraktioniren in zwei Theile trennen, der eine vom constanten Siedepunkt 214 bis 215° C., der zweite vom Siedepunkte 256—260° C. Leider reichte die gewonnene Menge nur aus, um die Zusammensetzung und die Molekulargrösse zu ermitteln, die Beschreibung der weiteren Eigenschaften, sowie die Aufklärung ihrer Constitution, soll Gegenstand einer späteren Mittheilung sein.

Die zwischen 214—215° C. siedende Partie stellte ein farbloses, sehr angenehm riechendes, leicht flüssiges Öl vor, das bei der Analyse Werthe ergab, welche mit der Formel $C_{11}H_{16}O$ vollkommen übereinstimmen.

I. 0·1720 Grm. Substanz gaben 0·3783 Grm. Kohlensäure und 0·1522 Grm. Wasser.

II. 0·1683 Grm. Substanz gaben 0·4000 Grm. Kohlensäure und 0·1525 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{11}H_{16}O$
C	80·70,	80·93	80·48
H	9·78,	10·00	9·75

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0742 Grm.
Angewandtes Quecksilber:	910 „
Ausgeflossenes „	415 „
Anfangstemperatur des Bades:	24° C.
Endtemperatur „ „	250° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	93 Mm.
Barometerstand:	755 Mm.

Gefunden	$C_{11}H_{16}O$.
5·51	5·6

Der zweite Theil vom Siedepunkt 256—60° ist dem obigen sehr ähnlich. Der Geruch ist nicht so angenehm und das Öl ist schwach gelblich gefärbt. Bei der Analyse lieferte diese Verbindungen Zahlen, die zur Formel $C_{18}H_{20}O$ führten.

I. 0·2140 Grm. Substanz gaben 0·6462 Grm. Kohlensäure und 0·2040 Grm. Wasser.

II. 0·1832 Grm. Substanz gaben 0·5529 Grm. Kohlensäure und 0·1909 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{13}H_{16}O$
C	82·34,	82·31	82·26
H	10·50,	10·40	10·04

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·0647 Grm.
Angewendetes Quecksilber:	910 „
Ausgeflossenes „	402 „
Anfangstemperatur des Bades:	20° C.
Endtemperatur „ „	300° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:	92 Mm.
Barometerstand:	746 Mm.

Gefunden	$C_{13}H_{20}O$
6·96	6·79

Diese Verbindung zersetzte sich mit alkoholischem Kali selbst über 200° C. erhitzt nicht. In der gewöhnlichen Weise mit Kali geschmolzen, wurde Phtalsäure erhalten.

Ciamician[1] hat bei der Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub einen Körper gefunden, den er als Orthoäthylphenolmethyläther betrachtet. Die beiden beschriebenen Verbindungen $C_{11}H_{16}O$ und $C_{13}H_{20}O$ können demnach vielleicht als Homologe dieses Körpers angesprochen werden.

In den aus dem Drachenblut erhaltenen flüchtigen Producten ist Styrol weitaus (circa 66%) in überwiegender Menge vorhanden. Hieran reiht sich, was die Quantität anbetrifft das Äthylbenzol, während die anderen Producte nur in untergeordneter Menge auftreten.

Kovalevsky[2], der auch aus dem Drachenblute Styrol erhalten hat, nimmt an, dass dieses als Metastyrol in dem Harze einen Hauptbestandtheil ausmache. Da das Harz, welches ich verarbeitete, durch Auflösen in Alkohol gereinigt wurde, das Metastyrol

---

[1] L. c.

[2] Ann. Chem. Pharm. 120, 66.

aber in diesem unlöslich ist, so kann es wohl nur als Zersetzungsproduct des ursprünglichen Körpers betrachtet werden, wofür auch die trockene Destillation, die Hofmann und Blyth[1] seinerzeit ausgeführt haben, spricht.

---

b) Guajakharz.

Das käufliche Harz ganz in analoger Weise gereinigt und mit Zinkstaub gemengt, der Destillation unterworfen, gab, wie ich gleich erwähnen will, als Hauptproduct Kreosol (circa 50%), Toluol, Meta- und Paraxylol beiläufig 30%, wenig Pseudocumol und einen neuen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{12}$.

Das Guajakharz hat die unangenehme Eigenschaft sich beim Erhitzen sehr stark aufzublähen, wesswegen man von der Mischung desselben mit Zinkstaub in die Destillationsröhren nur wenig eintragen darf, damit ein recht weiter Kanal offen bleibt. Die Destillation selbst wird von keinen besonderen Erscheinungen begleitet. Die öligen Destillate von 1200 Grm. gereinigten Harzes betrugen circa 350 Cc., hatten eine dunkelbraune Farbe, waren dünnflüssig und besassen einen intensiven, phenolartigen Geruch. In denselben waren Verbindungen, die ein höheres specifisches Gewicht als Wasser hatten, in überwiegender Menge vorhanden. Dieser Umstand wird mit besonderem Vortheile zur Haupttrennung der entstandenen Producte verwendet. Destillirt man das Rohdestillat mit Wasserdampf, so verflüchtigen sich anfänglich nur die specifisch leichteren Verbindungen (α); sobald Öltropfen übergehen, welche im Wasser untersinken, wechselt man die Vorlagen und trennt so die specifisch schwereren Verbindungen (β).

Im Condensationswasser endlich bleibt eine bedeutende Menge eines Körpers gelöst, der durch Schütteln mit Äther dem Wasser leicht entzogen wird. Nach dem Verdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, welches nach dem Fractioniren einen Siedepunkt von 214—216° C. hatte. Es gab bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel $C_8H_{10}O_2$ stimmen.

I. 0·2513 Grm. Substanz gaben 0·6383 Grm. Kohlensäure und 0·1682 Grm. Wasser.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. 53, 311.

II. 0·2017 Grm. Substanz gaben 0·5125 Grm. Kohlensäure und 0·1343 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_8H_{10}O_2$
C	69·20,	69·27	69·57
H	7·50,	7·34	7·20

Dampfdichte:

Angewandte Substanz:	0·075 Grm.
Angewandtes Quecksilber:.....................	850 „
Ausgeflossenes „	400 „
Anfangstemperatur des Bades:	16° C.
End- „ „ „	246° C.
Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:...........	110 Mm.
Barometerstand:	742 Mm.

Gefunden	$C_8H_{10}O_2$
4·78	4·72

Alle Eigenschaften dieses Körpers, vornehmlich der Siedepunkt, die grüne Eisenreaction der alkoholischen Lösung und sein Geruch stehen mit den für Kreosol[1] angegebenen vollkommen im Einklange.

Der mit (α) bezeichnete Antheil war, wie Versuche gezeigt haben, zum grössten Theile ebenfalls Kreosol. Dieses wurde durch Schütteln mit concentrirter Natronlauge entfernt. Dadurch schied sich unter schwacher Erwärmung eine Krystallmasse ab; das ungelöste Öl wurde mittelst Äther getrennt. Nach dem Abdestilliren desselben blieb eine schwach braun gefärbte, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, auf welche metallisches Natrium, das zu ihrer Reinigung verwendet wurde, sehr schwach einwirkte.

Nach mehrfachem Fractioniren endlich, konnte daraus das bei 111—112° C. siedende Toluol abgeschieden werden, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0·1976 Grm. Substanz gaben 0·6617 Grm. Kohlensäure und 0·1600 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

---

[1] Ber. d. d. chem. Gesell. VIII, 1136.

		C_7H_8
C	.......91·20	91·30
H	...... 8·90	8·70

Zum Ueberflusse habe ich auch eine Probe dieses Kohlenwasserstoffes oxydirt und hiebei Benzoesäure erhalten.

Ausser dem Toluol konnten aus dem Theile (α) noch zwei Körper erhalten werden, deren Siedepunkte bei 136 — 141° C. und bei 166° C. lagern.

Der bei 136—141° C. siedende Theil gab:

0·2310 Grm. Substanz gaben 0·7653 Grm. Kohlensäure und 0·1986 Grm. Wasser.

		C_8H_{10}
C	.......90·30	90·56
H	...... 9·56	9·44

Dieser Kohlenwasserstoff lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure ein Gemenge von Iso- und Terephtalsäure, in welchem die erstere überwog, woraus man den Schluss ziehen kann, dass diese Fraktion ein Gemisch von Meta- und Paraxylol ist. Auch die beobachteten Siedepunkte dienen dieser Ansicht zur Bestätigung. Der Siedepunkt 166° C., welcher der dritten Fraction zukommt, ist derselbe, der für Pseudocumol von P. Jannasch[1] angegeben ist. In der That gab auch die Analyse und die Dampfdichte Zahlen, welche auf die Verbindung hinweisen.

0·2335 Grm. Substanz gaben 0·7863 Grm. Kohlensäure und 0·2115 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_9H_{12}
C	.......89·72	90·00
H	......10·10	10·00

Dampfdichte:

Angewendete Substanz:	0·0538 Grm.
Angewendetes Quecksilber:	845 „
Ausgeflossenes „	332 „
Anfangstemperatur des Bades:	18° C.
End- „ „ „	200° C.

[1] Ann. Chem. Pharm. 176, 283.

Höhe der wirksamen Quecksilbersäule:.......... 95 Mm.
Barometerstand:............................ 746 Mm.

Gefunden	C_9H_{12}
4·24	4·15

Leider war die verfügbare Menge des Körpers nicht ausreichend, um die Identität mit Pseudocumol durch die Bildung von Xylidinsäure bei der Oxydation zu erhärten.

Ausser den eben aufgezählten drei Kohlenwasserstoffen, konnte ich aus dem Theil (α) kleine Mengen eines bei 236° C. siedenden Körpers abscheiden, der trotz vieler Bemühungen nicht von solcher Reinheit erhalten wurde, um bei der Analyse brauchbare Resultate zu geben.

Der mit (β) bezeichnete Theil besteht der Hauptsache nach auch aus Kreosol, enthält aber neben diesem einen festen Kohlenwasserstoff, den man von der ersteren Verbindung dadurch trennt, dass die ganze von 220—290° C. übergehende Partie mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und während längerer Zeit sich selbst überlassen wird.

Nach ungefähr 48 Stunden findet man dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit meist ein Haufwerk von Krystallen abgeschieden, welche nach dem Abfiltriren und Waschen nur zwischen Filtrirpapier ausgepresst und hierauf mehrmals umsublimirt werden mussten, um vollkommen rein zu sein.

So gereinigt bildet dieser Kohlenwasserstoff eine lockere farblose Krystallmasse, welche aus ziemlich grossen, perlmutterglänzenden, scharf begrenzten, dünnen, anscheinend rhombischen Blättchen besteht, die frisch sublimirt eine bläuliche Fluorescenz besitzen. Er ist in Alkohol und Äther löslich und krystallisirt aus letzterem in compakten, stark lichtbrechenden Krystallen. Mit Wasserdämpfen ist er leicht flüchtig, er sublimirt wenige Grade über seinem Schmelzpunkte, welcher bei 97—98° C. (unc.) liegt. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt.

I. 0·1787 Grm. Substanz gaben 0·6015 Grm. Kohlensäure und 0·1289 Grm. Wasser.

II. 0·1716 Grm. Substanz gaben 0·5804 Grm. Kohlensäure und 0·1205 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

			$C_{12}H_{12}$
C	91·92,	92·25	92·34
H	8·01,	7·79	7·71

Eine nach der Methode von Victor Meyer im Schwefeldampf ausgeführte Dampfdichte ergab:

Angewandte Substanz:	0·0438 Grm.
Ballon Gewicht leer:	13·7 „
„ „ + Metallegirung:	260·35 „
„ „ nach der Erhitzung:	101 „
Höhe der wirksamen Metallsäule:	52·5 Mm.
Barometerstand:	747·2 Mm.

Gefunden	$C_{12}H_{12}$
5·35	5·4

Der Kohlenwasserstoff vereinigt sich auch mit Pikrinsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, welche in Alkohol schwer löslich ist, deren Schmelzpunkt bei 123° C. (unc.) liegt.

Alle Eigenschaften, sowie die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffes stimmen überein, mit den von H. Wieser[1] für Guajen angegebenen, den er aus dem Pyroguajacin durch Reduction mit Zinkstaub erhalten hat. Ein Vergleich desselben mit dem Wieser's bewies die Identität auf das vollkommenste.

Die Ausbeute an Guajen aus dem Guajakharz ist leider gering, ich erhielt nur etwas über einen Gramm, so dass es einstweilen nicht möglich war, das Studium dieses interessanten Körpers, der seiner Zusammensetzung nach mit einem Dimethylnaphthalin isomer ist, fortzusetzen.

Die Resultate, welche ich im Vorstehenden mitgetheilt habe, stimmen mit jenen, welche Unverdorben,[2] Sobrero, Hlasiwetz[3] und v. Glim[4] erhielten, als sie das Guajakharz der

[1] Siehe vorangehende Abhandlung.

[2] Pogg. 8, 481; 16, 369.

[3] Ann. Pharm. 106, 339.

[4] Ann. Pharm. 106, 379.

trockenen Destillation unterwarfen, bis zu einem gewissen Grade überein, wie die Zusammenstellung zeigen möge:

Producte der trockenen Destillation	Producte der Zinkstaub-Destillation
Guajol	
	Toluol Meta- und Paraxylol Pseudocumol
Guajacol Kreosol	Kreosol
Pyroguajacin	Guajen

Statt dem Pyroguacin entsteht bei der Zinkstaubdestillation gleich Guajen.

Die Harze sind oft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen, und so umfassend und fruchtbringend dieselben seiner Zeit von Hlasiwetz, Barth u. A. in Bezug auf ihr Verhalten gegen schmelzendes Ätzkali untersucht wurden, so hat sich über die Art der Condensation (Harzbildung) nur höchst Unbestimmtes ergeben. Von dem Verhalten dieser Körperclasse gegen Zinkstaub waren neue Fingerzeige zu hoffen. Die bisher gefundenen Thatsachen sind, so scheint es jedoch, nicht ausreichend um sichere Schlüsse ziehen zu können. Erst wenn eine grössere Anzahl der natürlichen Harze in dieser Richtung eingehend studirt sein wird, dürften sich durch Kombiniren der Resultate beider Reactionen einigermassen berechtigte theoretische Folgerungen ergeben. Ich beabsichtige desswegen noch eine Reihe von natürlichen Harzen in dieser Richtung zu bearbeiten.

Zur Kenntniss der Saligeninderivate.

Von K. Bötsch.

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.) (XLVI.)

Cannizzaro und Körner[1] haben schon vor längerer Zeit den Methylsalicylalkohol untersucht und ihn mit dem isomeren Anisalkohol verglichen. Ich habe den Äthylsalicylalkohol dargestellt und gebe im Nachfolgenden eine nähere Beschreibung desselben.

Das Kaliumsalz des Saligenins wurde in wässeriger Lösung mit der theoretischen Menge Äthyljodür in einer Champagnerflasche durch drei Stunden einer Temperatur von 100° ausgesetzt. Der so gewonnene Äthylsalicylalkohol muss, bevor er fractionirt wird, mit schwefeliger Säure, dann mit kohlensaurem Kali, endlich mit Wasser wiederholt geschüttelt werden. Beim Fractioniren dieses Alkoholes hat man die grösste Vorsicht zu gebrauchen, indem derselbe sehr leicht verharzt, besonders wenn die Temperatur nur wenige Grade über den Siedepunkt desselben steigt, oder Spuren von Jodkalium vorhanden sind.

Der Äthylsalicylalkohol stellt eine bei 265° C. siedende, angenehm ätherisch riechende, farblose Flüssigkeit dar, welche auf 0°C. abgekühlt, zwar krystallinisch erstarrt, jedoch schon bei kleinen Temperaturerhöhungen wieder flüssig wird.

In Wasser unlöslich, löst er sich leicht in Alkohol oder Äther und gibt die alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Reaction. Bei längerem Stehen an der Luft färbt er sich dunkel und scheint sich zu zersetzen.

[1] Jahresbericht 1872; 388.

Die Analysen ergaben:

I. 0·1678 Grm. Substanz gaben 0·4673 Grm. Kohlensäure und 0·1342 Grm. Wasser.

II. 0·2053 Grm. Substanz gaben 0·5716 Grm. Kohlensäure und 0·1607 Grm. Wasser.

	In 100 Theilen		$C_9H_{12}O_2$
	I.	II.	
C	75·92	75·93	76·08
H	8·80	8·70	8·45

Ein Versuch, die Dampfdichte nach der Goldschmied-Ciamician'schen Methode zu nehmen, scheiterte an der leichten Verharzung des Alkoholes.

Mit verdünnter Salpetersäure oxydirt, entsteht fast quantitativ eine Säure, welche bei der Zimmertemperatur eine syrupartige Flüssigkeit vorstellt. Auf 0°C. abgekühlt, erstarrt sie krystallinisch, wird jedoch bei 20°C. wieder flüssig. Diese Eigenschaften stimmen mit denen der Äthylsalicylsäure überein. Ich konnte jedoch nicht genügend Material bekommen, um eine beweisende Analyse zu machen. Mit Chromsäuregemisch oxydirt, verharzt sich der grösste Theil des Alkoholes; eine Säure wird dabei nur spurenweise gebildet. Mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen, zersetzt er sich, es entsteht Äthylchlorür und das regenerirte Saligenin wird unter Wasserabspaltung in Saliretin umgewandelt.

Herr O. Bernheimer gibt in seiner Abhandlung „Zur Kenntniss der Röstproducte des Caffees“ [1] der Verbindung, welche in hohem Maase das Aroma des gebrannten Caffees besitzt, die Formel $C_8H_{10}O_2$. Diese von Bernheimer mit „Caffeol“ bezeichnete Verbindung ist isomer mit dem Methylsalicylalkohol. Das Verhalten des Caffeol gegen alkoholisches Kali, gegen Jodwasserstoff und Phosphor und das Product der Kalischmelze, die Salicylsäure, liessen den Schluss als berechtigt erscheinen, diese Verbindung als ein Saligeninderivat zu betrachten. Da Cannizzaro und Körner keine Angaben über den Geruch des Methylsalicyl-

[1] Monatshefte für Chemie, Juni 1880.

alkohols machen, so habe ich auch diesen, ähnlich wie vorher beschrieben, dargestellt. In der That hat auch das Rohproduct einen auffallenden Geruch nach gebranntem Caffee, der sich jedoch beim Reinigen vollständig verliert. Das Caffeeol kann somit nicht identisch mit Methylsalicylalkohol sein und es bleibt daher für dasselbe als wahrscheinlichster Ausdruck seiner Zusammensetzung:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{ll} CH_2OCH_3 & 2 \\ OH & 1 \end{array} \right.$$

Spuren dieses isomeren Körpers können sich aber bei der genannten Reaction wohl auch bilden und den Geruch des Rohproductes bedingen.

Über Verbindungen aus der Pyrrolreihe.

Von Dr. G. L. Ciamician.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.) (XLVII.)

Vor ungefähr einem Jahre hat Herr Dr. Weidel in Gemeinschaft mit mir[1] nachgewiesen, dass im nicht basischen Antheil des animalischen Theers sehr erhebliche Mengen von Pyrrol enthalten sind, und dabei auch zwei bisher unbekannte Homologe desselben, das Homo- und Dimethylpyrrol dargestellt.

Herr Dr. Weidel hat das reiche Material mir zum weiteren Studium überlassen, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm bei dieser Gelegenheit meinen Dank auszudrücken.

Da die ausführliche Untersuchung dieser zum grössten Theile ganz neuen Substanzen noch einige Zeit beanspruchen wird, so sollen hier einige Reactionen kurz besprochen werden, um mir dadurch die Priorität zur weiteren Ausarbeitung derselben zu wahren.

Zunächst waren meine Versuche darauf gerichtet das Homopyrrol durch Oxydation in eine Carbopyrrolsäure zu verwandeln, weil ja dadurch der strenge Beweis geliefert wird, dass das Homopyrrol eine an Kohlenstoff gebundene Methylgruppe enthält. Indess führten alle Oxydationsversuche nicht zu dem gewünschten Resultate. Es entstehen neben Kohlensäure, Wasser, Essigsäure und Ammoniak sehr geringe Mengen einer nicht flüchtigen, stickstoffhaltigen Säure, welche keine Carbopyrrolsäure ist und daher jedenfalls einem secundären Processe ihre Entstehung verdankt.

[1] „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.“ „II. Die nicht basischen Bestandtheile.“ Akad. Berichte, II. Abth., 80. Band, October-Heft 1879.

Als Oxydationsmittel wurden Kaliumpermanganat in alkalischer und essigsauerer Lösung und Chromsäure in essigsauerer Lösung angewendet. Ebenso erfolglos erwies sich die Oxydation des Methylhomopyrrols, welches analog der Darstellung des Methylpyrrols[1] aus Homopyrrolkalium und Jodmethyl bereitet wurde.

Ich gelangte auf diese Weise zur Erkenntniss, dass mit dem Pyrrol, Homopyrrol etc. als solchen, keine Resultate zu erzielen sind und wählte die Kaliumverbindungen dieser Körper als Ausgangspunkt für meine weiteren Versuche, welche dann auch wirklich von günstigem Erfolge gekrönt wurden.

Von dem Gedanken geleitet, dass sich vielleicht die Imidgruppe des Pyrrolkerns ähnlich den Hydroxylgruppen der Phenole verhalten könnte, versuchte ich durch Einführung von Kohlensäure nach der Kolbe'schen Methode direct vom Pyrrol zu einer Pyrrolcarbonsäure zu gelangen, und in der That wurde die Erwartung durch den Versuch gerechtfertigt.

Wenn man in einer tubulirten Retorte Pyrrolkalium im Kohlensäurestrom erhitzt, so destillirt die Hälfte des als Kaliumverbindung in Reaction tretenden Pyrrols über, und der Retorteninhalt verwandelt sich dabei in carbopyrrolsaures Kalium.[2]

Die Reaction geht am besten zwischen 200° und 220° vor sich, obwohl sie schon bei 180° beginnt und dauert bei 20 Grm. Pyrrolkalium drei bis vier Stunden. Die Ausbeute an Rohproduct ist nahezu die Theoretische.

Das Ende der Reaction ist erreicht wenn keine Pyrroldämpfe mehr entweichen; man lässt im Kohlensäurestrom erkalten und löst den Retorteninhalt in Wasser auf, wobei sich immer kleine Mengen von Pyrrol ausscheiden. Die vom Pyrrol befreite wässerige Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und mit Äther ausgeschüttelt.

Die auf diese Weise erhaltene Säure ist braunroth gefärbt und riecht noch nach Pyrrol. Die Reinigung derselben ist in

---

[1] Siehe: Lubavin: Siehe Zeitschrift für Chemie [2] V, 399 und Ch. A. Bell: Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XI, 1810.

[2] Die Verbindung $C_4H_3 \begin{cases} NK \\ COOK \end{cases}$ die nach Analogie zunächst entstehen müsste, habe ich vorläufig nicht isolirt.

Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Man verfährt am besten auf folgende Art: Die Rohkrystallisation wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit Bleiacetat gefällt. (Die Säure gibt nämlich ein schwerlösliches Bleisalz.) Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt filtrirt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält ein weniger gefärbtes Product, welches aber zur Analyse noch nicht tauglich ist. Man löst es wieder in Wasser, entfärbt nochmals mit Thierkohle und entzieht der farblosen wässerigen Lösung die Säure mittelst Äther. Die auf diese Weise gereinigte Substanz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel einer Pyrrolcarbonsäure führen:

0·3012 Grm. Substanz gaben 0·5998 Grm. Kohlensäure und 0·1302 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5NO_2$
C	54·31	54·05
H	4·80	4·50

Diese Säure ist aber mit der von Schwanert[1] aus dem pyroschleimsauren Ammon und von Weidel und mir[2] aus dem Pyrocoll dargestellten Carbopyrrolsäure nicht identisch.

Sie unterscheidet sich von dieser schon durch ihre grosse Unbeständigkeit. Die neue Säure zersetzt sich beim Liegen an der Luft, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung und auch beim langsamen Abdunsten ihrer ätherischen Lösung, indem sie sich roth färbt und Kohlensäure abspaltet. Sie lässt sich selbst im Wasserstoff- und Kohlensäurestrom nur unter starker Zersetzung sublimiren, während Schwanert's Säure sehr leicht und fast unzersetzt sublimirbar ist. Beim Versuch die Säure durch Erhitzen im Vaccum zu sublimiren, zerfällt sie ganz glatt, ohne sich merklich zu färben, unter heftigem Aufbrausen in Kohlensäure

[1] Ann, Chem. Pharm. 116, 274.

[2] „Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer. IV. Verhalten des Knochenleim bei der trockenen Destillation.“ Monatshefte für Chemie etc. I. Band, IV. Heft, pag. 286.

und Pyrrol. Sie krystallisirt in feinen Nadeln und schmilzt, wenn sie im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt wird, unter partieller Zersetzung bei 161° bis 162°, während die gewöhnliche Carbopyrrolsäure in Blättchen krystallisirt und sich erst bei 191·5° unter Zersetzung verflüssigt.

Ich will diese neue Säure, welche also mit der gewöhnlichen Carbopyrrolsäure isomer ist, und für welch letztere ich die Bezeichnung „α Carbopyrrolsäure“ vorschlage, „β Carbopyrrolsäure“ nennen.

Ich habe von der neuen Säure noch ein Barytsalz durch Neutralisiren ihrer wässerigen Lösung mit Barytwasser und abdampfen im Vacuum[1] dargestellt, welches in dicken, glänzenden Nadeln krystallisirt, während das Baryumsalz der gewöhnlichen Carbopyrrolsäure kleine Blättchen bildet.

0·2154 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·1401 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4NO_2)_2Ba$
Ba	38·26	38·37

Ebenso wie das Pyrolkalium verhält sich auch das Homopyrrolkalium gegen Kohlensäure, welches in ganz entsprechender Weise zu einer „Homocarbopyrrolsäure“ führt, von welcher ich vorläufig nur eine Analyse des Barytsalzes mittheilen will:

0.4219 Grm. Substanz gaben 0·2542 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_3CH_3NO_2)_2Ba$
Ba	35·43	35·59

Es ist zu erwarten, dass auch das Dimethylpyrrolkalium sich ähnlich verhalte.

---

[1] Beim Abdampfen der wässerigen Salzlösung am Wasserbad bildet sich durch Zersetzung immer etwas Baryumcarbonat.

Die Möglichkeit in die Kaliumverbindungen des Pyrrols und seiner Homologen direct Kohlensäure einzuführen, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass auch andere Kaliumverbindungen von Imiden sich ähnlich verhalten würden. Ein in dieser Absicht mit der Kaliumverbindung des Carbazols ausgeführter Versuch führte auch wirklich zum gewünschten Resultat. Ich behalte mir vor, demnächst darüber, sowie auch über das Verhalten anderer ähnlich constituirter Kaliumverbindungen stickstoffhaltiger Substanzen gegen Kohlensäure, ausführlich zu berichten.

Das eben beschriebene den Phenolen ähnliche Verhalten des Pyrrols und seiner Homologen gegen Kalium und Kohlensäure veranlasste mich zu versuchen die Kaliumverbindungen der Homologen des Pyrrols durch schmelzendes Ätzkali in die entsprechenden Carbonsäuren überzuführen.

Trägt man Homopyrrolkalium in schmelzendes Ätzkali ein, so schwimmt anfänglich die verflüssigte Kaliumverbindung auf dem geschmolzenen Kalihydrat; nach kurzer Zeit stellt sich eine Wasserstoffentwicklung ein, welche bis zum vollständigen Verschwinden der öligen Schichte anhält, was bei 5 Grm. Homopyrrolkalium etwa eine halbe Stunde dauert. Man erhält aus der mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirten wässerigen Lösung der Schmelze durch Ausschütteln mit Äther einen krystallisirten Körper, welcher die Eigenschaften der Carbopyrrolsäuren besitzt.

Nach entsprechender Reinigung wurde ein Barytsalz dargestellt, welches die Formel eines carbopyrrolsaurem Baryums hatte:

0·3125 Grm. des Salzes gaben 0·2060 Grm. $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4NO_2)_2Ba$
Ba	38·75	38·37

Die auf diese Art gewonnene Substanz scheint aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge der beiden Carbopyrrolsäuren zu sein. Sie schmilzt nämlich bei 175° bis 180° und erscheint unter dem Mikroskop als ein Gemenge von Nadeln und

Blättchen. Das im Thieröl vorkommde bei 146° siedende Homopyrrol ist daher wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren. Die weitere Untersuchung wird darüber Aufklärung verschaffen.

Ausser der eben besprochenen wurden vorläufig nur mit dem Pyrrolkalium noch folgende Reactionen mit Erfolg ausgeführt.

Trägt man Pyrrolkalium in Chloroform das mit der 100-fachen Menge absoluten Äther verdünnt wurde, ein, so erhitzt sich die Flüssigkeit zum Sieden und es entsteht neben Chlorkalium ein neuer Körper von stark alkalischer Reaction. Die vom gebildeten Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit, wird mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die salzsauere Lösung mit Kalilauge destillirt. Man erhält so ein farbloses, nach Pyridin und Chinolin riechendes, in Wasser lösliches Öl, welches bei ungefähr 85° siedet. Es ist chlorhaltig und gibt mit Quecksilberchlorid einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure zu einem in langen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirenden Salz, welches Platinchlorid reducirt.

Ebenso wie auf Chloroform reagirt das Pyrrolkalium auf gechlorte oder gebromte Essigsäure. Lässt man auf Monobromessigsäure-Äthyläther in ätherischer Lösung Pyrrolkalium einwirken, so entsteht neben Bromkalium ein saueres dickflüssiges Liquidum, welches ein zerfliessliches Natriumsalz und ein schwerlösliches Silbersalz gibt. Es verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid zu einer in Wasser unlöslichen, in Salzsäure löslichen Doppelverbindung.

Brom wirkt in ätherischer Lösung auch sehr heftig auf das Pyrrolkalium ein, ohne es in Pyrrolroth zu verwandeln und gibt neben Bromkalium einen in Äther löslichen, bromhaltigen, in Nadeln krystallisirenden Körper.

Wie schon erwähnt, hoffe ich in nicht allzu langer Zeit ausführlich über diese Reactionen und die dabei gebildeten Producte berichten zu können.

Über Phenolorthosulfosäure und ihr Verhalten gegen schmelzendes Kali.

(Mit 1 Holzschnitt.)

Von Dr. J. Herzig.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Barth und Senhofer[1] erwähnen, dass Phenolorthosulfosäure bei höherer Temperatur in der Kalischmelze neben Brenzcatechin auch andere zum Theil in Wasser unlösliche Producte liefert, welche sie aber nicht näher untersucht haben.

Das Studium dieser Verbindungen war die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, da nach Analogie zu erwarten war, auf diesem Wege zu einem neuen isomeren Diphenol zu gelangen.

Bei der Darstellung der Phenolorthosulfosäure bin ich aber auf Schwierigkeiten gestossen, die es einigermassen nöthig gemacht haben, die Verhältnisse auch in dieser Beziehung genauer zu studiren. Diese Schwierigkeit bestand darin, dass es mir trotz wiederholten Umkrystallisirens der Kaliumsalze niemals gelingen konnte, das Kaliumsalz der Orthosulfosäure mit 2 Molekülen Krystallwasser zu erhalten. Diese Thatsache haben schon Engelhart und Latschinoff[2] beobachtet, ohne sie aber richtig zu deuten. Solomanoff,[3] der die Reaction später genauer studirte, constatirte, dass das Kaliumsalz der Orthosulfosäure je nach Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt, stellte aber zugleich die Behauptung auf, dass beim Behandeln von Phenol mit Schwefelsäure noch eine dritte von der Para- und Orthophenolsulfosäure verschiedene Sulfosäure entstehe, was von

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1876. 973.
[2] Zeitsch. f. Chem. N. F. 4, 75.
[3] Zeitsch. f. Chem. N. F. 5. 295.

Kekulé bestritten wurde. Neuerdings hat Degener[1] wieder den Krystallwassergehalt von 2 Molekülen als ein Kriterium für die Reinheit des orthophenolsulfosauren Kaliums benützt.

Unter diesen Umständen ist es vielleicht nicht uninteressant, meine Erfahrungen, welche ich in dieser Richtung bei zwei Darstellungen, bei welchen jedesmal 500 Gr. Phenol verarbeitet wurden, zu machen Gelegenheit hatte, hier kurz mitzutheilen.

Die Thatsache, dass man nie ohne weiters das Kaliumsalz mit 2 Molekülen Wasser, sondern immer ein solches mit geringerem Wassergehalt erhält, als dieser Formel entspricht, muss ich nach meinen Beobachtungen vollinhaltlich bestätigen. Dieser Mindergehalt an Krystallwasser rührt keinerwegs von beigemengtem Salze der Parasulfosäure her, da sonst durch wiederholtes Umkrystallisiren eine Trennung möglich wäre, abgesehen davon, dass das Kaliumsalz der Parasäure in so charakteristischen Formen krystallisirt, dass man es bei einiger Übung in jedem Gemisch erkennen kann. Es lässt sich aber auch ein vollkommen objectiver Beweis dafür erbringen. So habe ich zweimal beim Umkrystallisiren von Partien von 11·5% resp. 13·2% Wassergehalt, nachdem mindestens die Hälfte der Substanz auskrystallisirt war, aus den Mutterlaugen ein Salz mit einem Wassergehalt von 8·7% resp. 10·5% gewinnen können. Dies wäre absolut unmöglich, wenn die Partien aus einem Gemenge von Para- und Orthokaliumsalz beständen, da dass paraphenolsulfosaure Kalium viel schwerer löslich ist und die Mutterlauge daher, wenn nicht Orthokaliumsalz, so doch mindestens ein Salz mit grösserem Krystallwassergehalt enthalten müsste, als ihn das ursprüngliche noch nicht umkrystallisirte Product gezeigt hat.

Das Kaliumsalz der Orthosulfosäure muss also demnach je nach Umständen mit verschiedenem Wassergehalt krystallisiren. Obwohl man nun alle möglichen Zahlen erhalten kann, vermuthe ich doch, dass es wesentlich nur zwei Formen sind, in denen dasselbe krystallisirt, u. z. entweder mit 2 Molekülen Krystallwasser oder ganz wasserfrei. Diese Vermuthung stützt sich auf den Umstand, dass man bei der getrockneten Substanz ganz deutlich

[1] Journal f. prakt. Chem. N. F. 20, 302.

matte, verwitterte und glänzende nicht verwitterte Krystalle unterscheiden kann.

Ein vollkommen wasserfreies Kaliumsalz der Orthophenolsulfosäure ausschliesslich und ganz rein darzustellen, ist mir nicht gelungen.

Hingegen erhält man leicht das Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser. Auch hier habe ich die Umstände nicht ermitteln können, unter denen man nur dieses Salz ausschliesslich erhält, allein die Krystalle sind so charakteristisch und erreichen eine solche Grösse, dass sie sehr leicht mechanisch ausgelesen werden können.

Die folgende Bestimmung zeigt, dass dieselben genau 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

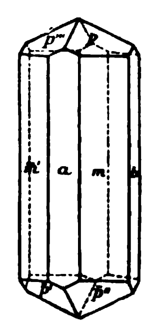
0·7972 Gr. Substanz verloren bei 130° 0·1152 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4OHKSO_3+2H_2O$
H_2O =	14·45	14·51

Es ist nie gelungen, aus diesen wohl charakterisirten Krystallen beim nochmaligen Umkrystallisiren ein Salz von einem Wassergehalt zu bekommen, der wieder genau 2 Molekülen Krystallwasser entspricht. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass das Kaliumsalz der Phenolorthosulfosäure nicht constant mit 2 Molekülen Wasser krystallisirt.

Herr Dr. Brezina hatte die Güte, die krystallographische Bestimmung dieses Salzes zu übernehmen. Er theilt mir darüber Folgendes mit.



Rhombisch

$a : b : c = 0·7790 : 1 : 0·4586$

Formen

$a(100)\ b(010)\ m(110)\ p(111)$

Spaltbarkeit: ausgezeichnet $a(100)$.

Winkel.

Flächen		Rechnung	Messung
am	100·110	37°55	37°43
ap	100·111	61 51	62 0
pm	111·110	53 15	53 12
pm'	111·1$\bar{1}$0	81 40	81 41

Obwohl man sich nun leicht diese Krystalle verschaffen kann, so muss man doch, sofern grössere Mengen nöthig sind, sich nach einem anderen Kriterium der Reinheit des Orthokalisalzes umsehen. So habe ich denn meine folgenden Versuche mit einem Salze angestellt, welches unter dem Mikroskope keine Krystalle von der Form des Parasalzes zeigte, und welches bei 240° schmolz.

So sehr ich auch die Beobachtung von Solomanoff über den verschiedenen Wassergehalt des Orthosalzes bestätigen muss, so habe ich mich doch vergebens bestrebt, die dritte Sulfosäure, resp. deren Kaliumsalz aufzufinden. Alle Partien schmolzen bei 240—243°, wenn sie sich nicht durch ihre Krystallform als paraphenolsulfosaures Kalium erwiesen. Bei dieser Gelegenheit will ich zugleich erwähnen, dass ich auch die Paraverbindung in messbarer Form erhalten habe und dass ihre krystallographische Bestimmung die vollkommene Identität mit dem von Bodewig[1] und von Rath[2] gemessenen Kaliumsalz der Phenolparasulfosäure ergab.

Um die bei der Kalischmelze des Orthosalzes entstehenden Producte zu untersuchen, wurde dasselbe zu je 50 Gr. mit der 5—6fachen Menge Kali geschmolzen, u. z. so lange, bis beim Ansäuern ein starker Geruch nach schwefeliger Säure wahrgenommen werden konnte. Der ätherische Auszug wurde nach dem Verjagen des Äthers destillirt. Es ging zuerst ein Gemisch

[1] Groth., Zeitschr. f. Krystall. 1, 585.
[2] Pogg., Ann. 138, 551.

von Äther und Wasser, dann Phenol und endlich zwischen 230—250° Brenzcatechin in namhafter Menge über. Weiterhin stieg das Thermometer sehr rasch auf 300° und über diese Temperatur hinaus destillirte eine zähe dicklichte Flüssigkeit, welche aber bald theilweise erstarrte. Vollkommen fest konnte ich diese Substanz auch nach längerem Stehen nicht erhalten, vielmehr zeigte sie immer Krystalle, welche in einer syrupösen Masse eingebettet waren. In diesem Zustande lieferte dieselbe mit Eisenchlorid eine schmutzigbraune Färbung.

Die Reindarstellung dieser Substanz bietet ganz enorme Schwierigkeiten, da der dickflüssige Theil den Krystallen sehr hartnäckig anhaftet. Von der Hauptmenge desselben wurden die Krystalle in der Weise befreit, wie es Barth und Schreder bei ihren Diphenolen gethan haben, u. z. durch Schütteln der heissen, sehr verdünnten wässerigen Lösung, bis sich die harzartigen Massen zu Tröpfchen vereinigen und erstarren. Die so abgeschiedene braune Masse enthält aber noch sehr viel von dem krystallisirten Körper, so dass diese Operation mehrmals wiederholt werden muss. Ist der grösste Theil der Unreinigkeit so entfernt, so zieht man die wässerige Lösung mit Äther aus und sublimirt den nach Verjagen des Äthers bleibenden Rückstand langsam im Wasserstoffstrome. Das so erhaltene Sublimat gibt keine Eisenreaction mehr, krystallisirt aus Wasser, in welchem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, in Nadeln, welche bei 156—158° (uncorr.) schmelzen und liefert bei der Analyse Zahlen, die auf die Formel eines Diphenols stimmen.

0·2735 Gr. lieferte 0·7743 Gr. Kohlensäure und 0·1306 Gr. Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$
C =	77·21	77·42
H =	5·30	5·37

Die Schwerlöslichkeit, der Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid und der Schmelzpunkt lassen es, wie ich glaube, nicht zweifelhaft, dass die so erhaltene Substanz mit dem von

Linke[1] aus Phenolparasulfosäure erhaltenen Diphenol identisch ist.

Von den über 300° siedenden Antheil erhielt ich gewöhnlich 2—3% von dem angewandten Kaliumsalz. Die Reindarstellung geht nur unter grossen Verlusten an Material vor sich.

Um sicher entscheiden zu können, ob das Diphenol seine Entstehung der Orthosulfosäure verdankt oder nicht, habe ich mich bestrebt, eine grössere Menge der oben erwähnten grossen Krystalle mit 2 Molekülen Krystallwasser zu erhalten. Bei der darauf vorgenommenen Schmelze erhielt ich 1·9% einer über 300° siedenden Substanz, aus welcher ich auch das Diphenol vom Schmelzpunkte 156—157° erhalten konnte. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht aus, da beim Arbeiten im Kleinen die Verluste bei den verschiedenen Reinigungs-Operationen sehr beträchtlich sind.

Die Voraussicht, auf diesem Wege zu einem neuen isomeren Diphenol zu gelangen, ist also nicht in Erfüllung gegangen. Ein sehr geringer Theil des Orthokaliumsalzes scheint vielmehr sich in das entsprechende Parasalz umgewandelt zu haben, während der bei weitem grössere Antheil intact bleibt und als solcher Brenzcatechin liefert. Was aber die gar zu geringe Ausbeute an Diphenol betrifft, so muss erwähnt werden, dass Linke[2] beim reinen Parasalz nicht mehr als 5—6% rohes Diphenol erhalten hat. Dabei darf man überdies nicht vergessen, dass beim Parasalz das Diphenol als einziges Reactionsproduct auftritt, während ich neben 2% Diphenol (roh) bis gegen 8% reines Brenzcatechin gewinnen konnte.

[1] Journal f. prakt. Chem. N. F. 8, 43.

[2] L. c.

Notiz über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Ellagsäure.

Von Albert Cobenzl.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

Rembold (Berl. Ber. 1875, p. 1496) hat mehrere Versuche gemacht, die Constitution der Ellagsäure durch Behandlung derselben mit Natriumamalgam aufzuklären. Es gelang ihm auch wirklich mehrere Producte zu erhalten; er konnte aber dieselben wegen Mangel an Rohmaterial nicht genauer untersuchen.

Da nun mittlerweile die Constitution der Ellagsäure durch die Untersuchungen von Barth und Goldschmiedt (Berl. Ber. 1879, p. 1237) bekannt geworden ist und ich in der Lage war über grössere Mengen Rohmaterials verfügen zu können, so glaubte ich, die Hydrirung der Ellagsäure wieder aufnehmen zu sollen.

Leider zeigte es sich, dass bei dieser Reaction vornehmlich braune, schmierige Zersetzungsproducte erhalten werden und die krystallisirten Körper, die dabei entstehen, nicht in jedem Falle und auch bei Verarbeitung von grossen Quantitäten Ellagsäure (nahezu ein Kilo) nur in so geringen Mengen gebildet werden, dass eine nähere Untersuchung derselben nicht durchgeführt werden konnte. Aus diesem Grunde mögen auch die lückenhaften Angaben der folgenden kurzen Mittheilung entschuldigt werden.

Ein Versuch, die Ellagsäure mit Zinn und Salzsäure, also in saurer Lösung, zu hydriren, schlug fehl, da sich dieselbe nicht in Lösung bringen liess. Ich war also genöthigt die Operation in alkalischer Lösung vorzunehmen, wobei, wie oben erwähnt, der missliche Umstand eintrat, dass die Hauptmasse der Ellagsäure eine weitergehende Zersetzung erleidet.

Vorerst ist zu bemerken, dass das Rohmaterial aus Divi-Divi durch folgendes vereinfachtes Verfahren dargestellt ward. 15 Kilo Schoten habe ich in einem eisernen Mörser gröblich zerstossen, das feine Pulver von den Kernen und äusseren Hülsen abgesiebt und mit Wasser mehrmals einige Tage hindurch digerirt, die wässerige Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure oder Galläpfelaufguss zur Syrupdicke eingedampft, mit kochendem Wasser versetzt und die ausgeschiedene Ellagsäure abfiltrirt. Die unreine Säure kochte ich bis zur Erschöpfung zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und verwendete sie so zu den Versuchen. Auf diese Art erhielt ich zwischen 6 und 7 Procent noch etwas bräunlich gefärbter Substanz.

Alle Operationen wurden am Rückflusskühler unter sorgfältigster Vermeidung von Luftzutritt gemacht.

1. Durch Behandeln von Ellagsäure mit der gleichen Menge Natrium (als 4⁰/₀ Amalgam) durch 3 Stunden erhielt ich in ganz geringer Menge einen Körper, dessen Reactionen mit Eisenvitriol etc. und Aussehen übereinstimmen mit denen eines Körpers, den Rembold (oben citirte Abhandlung) auch auf ähnliche Weise erhalten hatte. Seine Analysen passen auf die Formel $C_{14}H_{10}O_7$. Er krystallisirt in seideglänzenden gelblichen Nadeln und gibt mit Eisenvitriol eine schöne blaue Färbung.

2. Bei der 24 Stunden lang dauernden Behandlung von Ellagsäure mit der gleichen Menge Natriums erhielt ich nach dem Ansäuern, Ausschütteln und Abdestilliren des Äthers eine gelbbraune mit Krystallen untermengte Masse, die mit kaltem Wasser behandelt, sich in zwei Partien theilen liess. Es blieben feine weisse Nadeln zurück (Substanz *A* circa 2 Proc.) und in Lösung ging die Schmiere nebst einer zweiten leichter löslichen Substanz *B* (auch ungefähr 2 Proc.). Beide wurden mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei zu bemerken, dass *A* leicht weiss zu erhalten war, *B* hingegen immer etwas dunkel blieb. Beide geben mit Eisenchlorid eine weinrothe auf Zusatz von kohlensaurem Natron grün werdende Farbe, reagiren sauer und lassen sich bei 100° bis zu constantem Gewichte trocknen. Der Körper *A* lässt sich aus der Lösung in Alkali mit Salzsäure unverändert wieder ausfällen. *B* hat Rembold in seiner Abhandlung auch beschrieben, konnte aber denselben nicht rein erhalten.

Er lässt sich unverändert in schönen goldgelb glänzenden Nadeln sublimiren.

Bei der Verbrennung gaben die bei 100° getrockneten Substanzen

I 0·2757 Gr. der Substanz *A* gaben 0·5270 Gr. Kohlensäure und 0·0887 Gr. Wasser,

II 0·2354 Gr. von *A* gaben 0·4532 Gr. Kohlensäure und 0·0755 Gr. Wasser,

in Procenten

	I	II
C	52·50	52·12
H	3·56	3·57

Daraus rechnet sich die Formel (unter Beibehaltung von C_{14})

$$C_{14}H_{10}O_9 \text{ mit} \begin{cases} C & 52\cdot17 \\ H & 3\cdot10 \end{cases}$$

I 0·3121 Gr. der Substanz *B* gaben 0·6973 Gr. Kohlensäure und 0·0984 Gr. Wasser,

II 0·1640 Gr. der sublimirten Substanz *B* gaben 0·3681 Gr. Kohlensäure und 0·0515 Gr. Wasser,

in Procenten

	I	II
C	60·94	61·22 (sublimirt)
H	3·49	3·49

Berechnet man eine Formel, so erhält man

$$C_{14}H_{10}O_6 \text{ mit} \begin{cases} C & 61\cdot31 \\ H & 3\cdot65 \end{cases}$$

3. Als ich weiter Ellagsäure mit der doppelten Menge Natrium 48 Stunden hydrirt hatte, erhielt ich eine Substanz (circa $3^0/_0$), die sich durch die Reactionen, Zinkstaubdestillation und Verbrennung als Hexaoxydiphenyl und zwar als das von Barth und Goldschmiedt (Berl. Ber. 1879, p. 1237) mit γ bezeichnete erwies. Dasselbe gibt mit Kalilauge eine rothe durch Schütteln grün werdende Farbenreaction.

Bei der Analyse gaben

I 0·3349 Gr. Substanz 0·7024 Gr. Kohlensäure und 0·1244 Gr. Wasser.

II 0·3575 Gr. Substanz 0·7524 Gr. Kohlensäure nnd 0·1313 Gr. Wasser.

In Procenten ausgedrückt:

	I	II	Berechnet auf $C_{12}H_{10}O_6$
C	57·21	57·40	57·60
H	4·09	4·08	4·00

Destillirt man den Körper mit Zinkstaub, so erhält man sehr reichlich ein krystallinisches Destillat von dem bekannten Geruche des Diphenyls, das sich auch durch seine anderen Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt, der nach wiederholtem Umsublimiren bei 70° lag, mit diesem Kohlenwasserstoffe identisch erwies.

Um die Angaben von Barth und Goldschmiedt über γ Hexaoxydiphenyl zu vervollständigen habe ich auch nach Liebermann's Methode daraus das Acetylproduct dargestellt. Es krystallisirt in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkte 163°—164° (die entsprechenden Acetylproducte des α und β Hexaoxydiphenyls schmelzen bei 145°, resp. 170°). In Wasser ist es fast unlöslich. Mit wässeriger Kalilauge lässt es sich bis zum Kochen erhitzen ohne sich zu zersetzen, mit alkoholischem Kali hingegen zeigt es sofort die charakteristische Reaction des γ Hexaoxydiphenyls.

Fasst man nun diese Thatsachen zusammen und erwägt, dass als Endproduct Hexaoxydiphenyl entsteht, ferner, dass die Constitution der Ellagsäure festgestellt ist, so hat man für die intermediären Producte als mögliche Formeln:

Ellagsäure

$$
\begin{array}{l}
\quad\;\; H \\
CO\left\langle \begin{array}{l} C_6\,(OH)_3 \\ \;| \\ C_6\,(OH)_2 \end{array} \right. \\
\quad\;\; O \\
\quad\quad \diagdown \\
\quad\quad \diagup \\
\quad\;\; CO
\end{array}
$$

Körper $A = C_{14}O_{10}H_9$

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad H \\
CHOH\left\langle \begin{array}{l} C_6\,(OH)_3 \\ \;| \\ C_6\,(OH)_3 \end{array} \right. \\
\qquad\quad COOH
\end{array}
$$

für den Körper von der Formel $C_{14}H_{10}O_7$

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l} \overset{H}{C_6}\,(OH)_3 \\ \; | \\ C_6\,(OH)_3 \\ \quad COH \end{array}\right. \qquad \text{oder} \qquad H_2C\left\langle\begin{array}{l} \overset{H}{C_6}\,(OH)_3 \\ \; | \\ C_6\,(OH)_2 \\ \quad \underset{H}{COOH} \end{array}\right.$$

für den Körper $B = C_{14}H_{10}O_6$ etwa

$$H_2C\left\langle\begin{array}{l} \overset{H}{C_6}\,(OH)_3 \\ \; | \\ C_6\,(OH)_2 \\ \quad \underset{H}{COH} \end{array}\right.$$

Es muss noch ausdrücklich bemerkt werden, dass mit Sicherheit nur das erwähnte γ Hexaoxydiphenyl erhalten werden kann, dessen Bildung wohl schliesslich auf der Einwirkung von Ätznatron (siehe die oben citirte Abhandlung von Barth und Goldschmiedt) beruht, während die übrigen Substanzen, ohne dass ein Grund hierfür ermittelt werden konnte, manchmal, bei sonst vollständig gleichen Versuchsbedingungen gar nicht oder nur spurenweise zu gewinnen waren. Dieser letztere Umstand war es auch vornehmlich, der die Weiterführung der Untersuchung als nahezu aussichtslos erscheinen liess.

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

II. Abhandlung.

Von Dr. Hans Jahn.

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

Ich habe am Schlusse meiner ersten Abhandlung (Sitzb. der k. Akad. der Wissensch. 1880, Aprilheft, pag. 789—790) der Anschauung Ausdruck gegeben, dass die Entstehung der Olefine aus den Alkoholen durch eine Wasserabspaltung zu erklären sei. Es erschien mir nun möglich, durch einen einfachen Versuch die Berechtigung dieser Anschauung zu prüfen. Der Äther nämlich musste eine wesentlich verschiedene Zersetzung erleiden, je nachdem der Zinkstaub wirklich reducirend, oder einfach Wasser abspaltend wirkte: während im ersten Falle aller Wahrscheinlichkeit nach Butan, bezüglich Butylen entstanden wäre, hätte im zweiten Falle nur Äthylen und Wasserstoff entstehen müssen.

Ältere Versuche machten es mir von vorn herein wahrscheinlich, dass die Zersetzung im letzteren Sinne verlaufen würde, insofern alle Beobachter übeinstimmend angeben, dass beim Durchleiten von Ätherdampf durch glühende Röhren Äthylen entsteht. So fanden Reiset und Millon (Gmelin, Handbuch IV, pag. 531) Äthylen, Wasserstoff, Aldehyd und Wasser, Deimann (l. c. pag. 532) fand gleichfalls Äthylen, und zwar bis zu 50 Perc. des entweichenden Gases und Liebig (ibid.) endlich wies neben dem Äthylen in den gasförmigen Producten noch Grubengas nach. Von besonderem Interesse für mich war eine Angabe von Reiset und Millon, dass Ätherdampf sich nicht zersetzt, wenn man ihn durch ein leeres auf 300—350° erhitztes Rohr leitet; da nun bei meinen Versuchen die Temperatur diese Grenzen nie wesentlich

überschritt, so musste also die Zersetzung, falls sie eintrat, durch den Zinkstaub bedingt sein.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Schütteln mit Wasser von Alkohol befreiten und durch Destillation über metallischem Natrium entwässerten Äther. Der zum Versuch benützte Zinkstaub wurde vorher in einem Strome trockenen Wasserstoffgases entwässert. Die entweichenden Gase leitete ich zunächst durch einen leeren Kolben, der mit einer Mischung von zerstossenem Eis und Chlorcalcium gut gekühlt wurde, dann durch einen mit Wasser gefüllten Kolben in ein System Bunsen'scher Röhrchen, aus denen das Gas durch eine weitere Waschflasche in ein kleines Glasgasometer gelangte, um grössere Quantitäten des Gases behufs weiterer Untersuchung zu gewinnen.

Der Versuch ergab ziemlich unzweideutig, dass im Wesentlichen die Zersetzung in der That so verläuft, dass Wasser abgespalten wird, welches dann durch weitere Einwirkung des Zinkstaubes zu Wasserstoff reducirt wird. Die Analyse des ursprünglichen Gases ergab nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·07
Nach Zusatz von Sauerstoff....	76·94
Nach Zusatz von Luft	132·67
Nach der Explosion	81·73
Nach Absorption der CO_2......	47·30.

Es ist demnach:

Contraction..........50·94
Kohlensäure.........34·43

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction...........1·882
Kohlensäure..........1·272.

Den 55·73 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff.......44·05
Sauerstoff......11·68
55·73 } Vol.

so waren mithin an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	49·87	Vol.
In der Luft	11·68	
	61·55	

und da davon:

47·30—44·05...... 3·25 Vol.

unverbraucht geblieben waren, so bestimmt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes zu

58·30 Vol.,

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet zu

2·154.

Löst man nun die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y \ldots\ldots = 1\cdot882$$

$$2y \ldots\ldots = 1\cdot272$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·406
Äthylen	0·636
	1·042

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot203$$

$$3y \ldots\ldots = 1\cdot908$$

$$2\cdot111.$$

Die Abweichungen finden ihre Erklärung in der unvermeidlichen Verunreinigung des Gases durch Ätherdampf und ferner in dem Umstande, dass neben der soeben angedeutenten Zersetzung noch ein secundärer Process verläuft, dessen gasförmige Producte sich mit Sicherheit in dem durch Brom vom Äthylen befreiten Gase nachweisen liessen. Ich leitete nämlich das Gas durch Brom, das in einem Pettenkoferischen Rohre unter Wasser geschichtet war, und fing das nicht absorbirbare Gas von Neuem in Bunsen'schen Röhrchen auf. Auf diesem Wege erhielt ich zunächst eine Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen

Brom durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium den Siedepunkt 127° zeigte, und durch eine Brombestimmung auf das Untrüglichste als Äthylenbromür identificirt wurde. Ich erhielt aus:

0·7198 Grm. angewendeter Substanz 1·4397 Grm. AgBr.

dem entsprechen:

		Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	85·11 Perc.	85·10 Perc.

Die Untersuchung des mit Brom behandelten Gases ergab, dass dasselbe seiner überwiegenden Menge nach aus Wasserstoff besteht, dem geringe Quantitäten von Kohlenoxyd und Grubengas beigement sind. Ich fand:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	22·85
Nach Zusatz von Sauerstoff	77·58
Nach der Explosion	43·24
Nach Absorption der CO_2	39·78

demgemäss ist:

Contraction	34·34
Kohlensäure	3·46

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·503
Kohlensäure	0·151.

Löst man die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots = 1·000$$

$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} \ldots = 1·503$$

$$y + z \ldots = 0·151$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·849
Grubengas	= 0·103
Kohlenoxyd	= 0·048
	1·000

Der verbrauchte Sauerstoff bestimmt sich zu:

$$54·73 - 39·78 = 14·95$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0 \cdot 6543$$

während er der Theorie nach ist:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \cdot 4245$$

$$2y \ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \cdot 2060$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \cdot 0240$$

$$\overline{0 \cdot 6545}$$

also in vollständiger Übereinstimmung mit dem Experimente.

Den Schlüssel für die Erklärung der Entstehung von Grubengas und Kohlenoxyd dürfte die übereinstimmende Beobachtung von Reiset, Millon und Liebig liefern, dass überhitzter Ätherdampf Aldehyd liefert, der dann durch eine weitere Einwirkung des Zinkstaubes in Grubengas und Kohlenoxyd gespalten wird. Man hätte darnach also zwei neben einander verlaufende Processe zu unterscheiden:

I.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = C_2H_4 + H_2O$$

$$H_2O + Zn = ZnO + H_2$$

II.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = C_2H_4 + C_2H_4O + H_2O$$

$$C_2H_4O = CH_4 + CO$$

Wie dem auch sei, so ist doch auf Grund meiner Versuche der Process I als der Wesentliche anzusehen, so dass ich die Richtigkeit der von mir vertretenen Anschauungsweise als erwiesen betrachten möchte.

Ich habe mich nunmehr dem Studium der Einwirkung des Zinkstaubes auf einbasische fette Säuren zugewendet.

Ameisensäure.

Das Arrangement des Apparates war genau dasselbe, wie es eben bei dem Versuche mit Äther beschrieben worden ist.

Destillirt man krystallisable Ameisensäure über gut getrockneten Zinkstaub, so tritt eine lebhafte Gasentwicklung ein, sowie der Dampf der Ameisensäure mit dem Zinkstaub in Berührung

kommt, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben keine Flüssigkeit ansammelt. Die Ameisensäure liefert also nur gasförmige Zersetzungsproducte, und zwar bestehen dieselben im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, denen geringe, wechselnde Mengen von Grubengas beigemengt sind. So erhielt ich bei einem Versuch ein Gas, dessen Analyse ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·00
Nach Zusatz von Sauerstoff	46·86
Nach der Explosion	19·91
Nach Absorption der CO_2	5·56

Es ist also:

Contraction .... 26·95
Kohlensäure .... 14·35
Verbrauchter Sauerstoff 19·86—5·56 = 14·30

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction .... 0·998
Kohlensäure .... 0·531
Verbrauchter Sauerstoff ..... 0·529

durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot998$$

$$y + z \ldots\ldots = 0\cdot531$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff .... = 0·469
Grubengas .... = 0·019
Kohlenoxyd .... = 0·512
1·000

woraus für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes folgt:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot2345$$

$$2y \ldots\ldots = 0\cdot0380$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot2560$$

0·5285

also in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Zahl.

Bei einem zweiten Versuche erhielt ich ein Gas, dessen Analyse ergab: [1]

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·17
Nach Zusatz von Sauerstoff	63·35
Nach der Explosion	34·52
Nach Absorption der CO_2	22·39
Nach Zusatz von Wasserstoff	92·71
Nach der Explosion	34·07.

Aus der letzten Contraction folgt, dass:

$$\frac{58\cdot64}{3} = 19\cdot54 \text{ Vol.}$$

Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, das Gas enthielt mithin:

$$22\cdot39 - 19\cdot54 = 2\cdot85 \text{ Vol.}$$

Stickstoff, oder

$$2\cdot85 + \frac{2\cdot85 \times 20\cdot96}{79\cdot04} = 3\cdot61 \text{ Vol.}$$

Luft, so dass sich das Volum des brennbaren Gases zu:

$$24\cdot56$$

bestimmt. Es ist nun:

Contraction	= 28·83
Kohlensäure	= 12·13,

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

Contraction	= 1·174
Kohlensäure	= 0·494.

Es waren ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	35·18	
In der Luft	0·76	Vol.
	35·94	

[1] Es war während des Versuches einer der Stopfen undicht geworden, so dass die Untersuchung des Gases auf beigemengte Luft nöthig war.

Da nun davon

19·51 Vol.

unverbraucht geblieben waren, so ergibt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes zu:

16·40 Vol.

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet, zu:

0·668.

Löst man die drei Gleichungen:

$$x+y+z \ldots\ldots\ldots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2}+2y+\frac{z}{2} \ldots\ldots\ldots = 1\cdot174$$

$$y+z \ldots\ldots\ldots = 0\cdot494$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff .... = 0·506
Grubengas .... = 0·112
Kohlenoxyd ... = 0·382

1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot253$$

$$2y \ldots\ldots = 0\cdot224$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot191$$

0·668

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Entstehung des Wasserstoffes und des Kohlenoxydes war wohl a priori zu erwarten, während das Grubengas, dessen Vorhandensein die beiden Versuche übereinstimmend erwiesen, zu mehrfachen Deutungen Anlass geben konnte. Meine in der ersten Abhandlung (l. c.) ausführlich erörterten Versuche über die Reduction der Kohlensäure durch Zinkstaub machten die Reduction der Karboxylgruppe nicht unwahrscheinlich, führen aber, da sie den Beweis liefern, dass die Reduction des Kohlenoxydes durch nascirenden Wasserstoff nicht möglich ist, dazu, für die Entstehung der drei beobachteten gasförmigen Zersetzungs-

producte wohl folgende Erklärung als die den Thatsachen am meisten entsprechende anzusehen. Die Ameisensäure wird wahrscheinlich durch den Zinkstaub zu Formaldehyd reducirt:

$$CH_2O_2 + Zn = ZnO + CH_2O,$$

der sich zum überwiegenden Theile alsbald in Kohlenoyyd und Wasserstoff spaltet:

$$CH_2O = H_2 + CO.$$

Ein Theil des in der ersten Phase entstehenden Formaldehydes wird jedoch durch den reichlich vorhandenen nascirenden Wasserstoff zu Methylalkohol reducirt:

$$CH_2O + H_2 = CH_4O$$

und dass dieser unter der Einwirkung von Zinkstaub neben Kohlenoxyd und Wasserstoff Grubengas liefert, ist durch meine Versuche bewiesen worden.

Diese Deutung liess nun bei der Zersetzung der höher zusammengesetzten Säuren zweierlei erwarten; denn insofern der Formaldehyd das Prototyp sowohl der Aldehyde als auch der Ketone ist, konnte sich z. B. aus Essigsäure sowohl Acetaldehyd bilden, als auf Aceton. Im ersteren Fall mussten die gasförmigen Zersetzungsproducte Äthylen enthalten, im letzteren Propylen. Der Versuch entschied für das Letztere.

Destillirt man concentrirteste

Essigsäure

über trockenen, auf 300—350° C. erhitzten Zinkstaub, so beobachtet man eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, während sich in dem leeren gekühlten Kolben eine nicht unbedeutende Menge einer frappant nach Aceton riechenden Flüssigkeit ansammelt.

Die letztere wurde nach der Neutralisation durch einige Tropfen Sodalösung aus dem Wasserbade destillirt. Es ging eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über, die nach dem Trocknen über calcinirtem Kupfersulfat, bis zum letzten Tropfen zwischen 56—58° C. überdestillirte, und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung unter heftiger Erwärmung zu schönen Krystallblättchen erstarrte, mithin reines Aceton war. Dasselbe wurde des Weiteren durch eine Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung identificirt. Die erstere ergab:

0·1488 Grm. angewandter Substanz lieferten 0·3377 Grm. CO_2 und 0·1419 Grm. H_2O

		ber. für C_3H_6O
C	61·89 Perc.	62·07 Perc.
H	10·59 „	10·34 „

Die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, ergab:

0·1434 Grm. angewandter Substanz lieferten ein Dampfvolum von

158·12 C. C.

bei 100° C. und unter einem Druck von

374·57 Mm. Quecksilber,

beide Quecksilbersäulen, sowohl der Barometerstand als die im Messrohr enthaltene Säule auf 0° C. reducirt. Daraus ergibt sich für 0° C. und 760 Mm. Druck das Dampfvolum zu:

57·05 C. C.

und für die Dampfdichte findet man, wenn nach Regnault das specifische Gewicht der Luft bei 0° C. und 760 Mm. Druck = 0·0012932 gesetzt wird:

1·948

während die für Aceton berechnete Dampfdichte ist:

$$\frac{58}{28 \cdot 88} = 2 \cdot 008$$

Übrigens ist die Bildung des Acetons aus Essigsäure unter ähnlichen Umständen durchaus nichts Neues. Schon Liebig und Pelouze erhielten bei der Destillation von Essigsäure durch schwach glühende Eisenröhren fast reines Aceton, eine Beobachtung, die Berthelot (Liebig's Annalen, 81, pag. 114) später bestätigte.

Über die gasförmigen Zersetzungsproducte der Essigsäure liegen ziemlich unvollständige Angaben vor. So erhielt Trommsdorf ein brennbares Gas, das nach seinen Versuchen 1 Volum Kohlensäure und 3 Volumina Grubengas enthielt; Chenevix beobachtete Kohlensäure und nicht näher untersuchte Kohlenwasserstoffe, Liebig und Pelouze sprechen nur von einem brennbaren Gasgemenge und Berthelot berichtet über empyreumatisch riechende, starke Kohlensäure haltende Gase.

Ich habe mehrere, bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt und habe stets gefunden, dass das Gas aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Propylen besteht; um aber einen Anhaltspunkt dafür zu gewinnen, in wie weit das Gas direct oder durch secundäre Processe entsteht, habe ich unter verschiedenen Bedingungen experimentirt.

Ich liess zunächst die Zersetzung der Essigsäure in Gegenwart von sehr wenig Zinkstaub vor sich gehen, was ich dadurch erreichte, dass ich ganz enge Verbrennungsröhren zu meinen Versuchen benützte. Es bildete sich reichlich Wasser und Aceton, während das entwickelte Gas seiner überwiegenden Menge nach aus Kohlensäure bestand. Um Aufschluss über die Zusammensetzung des anderen, von Alkali nicht absorbirbaren Gases zu erhalten, bin ich in folgender Weise vorgegangen:

Das Gas wurde en bloc einer eudiometrischen Analyse unterzogen und gleichzeitig eine zweite bei demselben Versuch erhaltene Gasprobe absorptiometrisch auf Kohlensäure untersucht. Die eudiometrische Analyse ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	24·11
Nach Zusatz von Sauerstoff	57·36
Nach der Explosion	47·89
Nach Absorption der CO_2	29·21

während der Absorptionsversuch folgende Resultate lieferte:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	25·31
Nach Absorption der CO_2	7·67
Differenz	17·64

wonach die Volumeinheit des Gases:

0·697 Vol. Kohlensäure enthält.

Hieraus folgt nun, dass in den 24·11 Vol. Gas, die zur eudiometrischen Analyse verwendet wurden, 16·80 Vol. Kohlensäure enthalten waren, dass mithin das Volum des brennbaren Gases:

7·31

betrug. Ferner betrug die bei dem eudiometrischen Versuch

gefundene Kohlensäure 18·68; es ist demnach das Volum der durch die Verpuffung entstandenen Kohlensäure:

1·88,

so dass man schliesslich erhält:

Contraction . . . . 9·47
Kohlensäure . . . . 1·88
Verbrauchter Sauerstoff 33·25—29·21=4·04

oder Alles für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

Contraction . . . . 1·295
Kohlensäure . . . . 0·257
Verbrauchter Sauerstoff . . . . . 0·553.

Löst man nun die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1\cdot295$$

$$3y + z \ldots\ldots = 0\cdot257$$

auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·769
Propylen	0·013
Kohlenoxyd	0·218
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots\ldots = 0\cdot3845$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots\ldots = 0\cdot0585$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots\ldots = 0\cdot1090$$

$$0\cdot5520$$

womit die experimentell gefundene Zahl in recht befriedigender Weise übereinstimmt.

Ganz anders ist nun die Zusammensetzung des Gases, wenn man weite Verbrennungsröhren wählt, so dass die Kohlensäure, sowie der Dampf des Acetons und des Wassers noch eine ziemlich bedeutende Strecke erhitzten Zinkstaubes zu passiren haben.

Die Temparatur wurde, so weit es irgend möglich war, constant gehalten, so dass die Veränderung der Zusammensetzung des Gases als eine specifische Wirkung des Zinkstaubes betrachtet werden konnte.

Zunächst beobachtete ich, dass sich in dem leeren Kolben bedeutend geringere Mengen eines viel unreineren Acetones ansammelten, und ferner war das unter diesen Bedingungen gewonnene Gas reicher an Propylen und frei von Kohlensäure.

Der Absorptionsversuch ergab nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	55·72
Nach Absorption der CO_2	55·67
Differenz	0·05

so dass das Gas als kohlensäurefrei betrachtet werden konnte.

Die eudiometrische Analyse des bei diesem Versuche gewonnenen Gases ergab ferner:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	74·54
Nach der Explosion	33·90
Nach Absorption der CO_2	13·71

Demgemäss ist:

Contraction .... 40·64
Kohlensäure .... 20·19
Verbrauchter Sauerstoff 46·50—13·71 = 32·79

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction .... 1·449
Kohlensäure .... 0·720
Verbrauchter Sauerstoff . 1·169.

Durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z \;\ldots\ldots = 1{\cdot}000$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \;\ldots\ldots = 1{\cdot}449$$

$$3y + z \;\ldots\ldots = 0{\cdot}720$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·614
Propylen	0·167
Kohlenoxyd	0·219
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \cdots\cdots = 0\cdot3070$$
$$\frac{9y}{2} \cdots\cdots = 0\cdot7515$$
$$\frac{z}{2} \cdots\cdots = 0\cdot1095$$
$$1\cdot1680$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuche gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	21·27
Nach Zusatz von Sauerstoff	62·21
Nach der Explosion	31·25
Nach Absorption der CO_2	15·70.

Daraus folgt:

Contraction	30·96
Kohlensäure	15·55
Verbrauchter Sauerstoff 40·94—15·70	= 25·24

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·456
Kohlensäure	0·731
Verbrauchter Sauerstoff	1·187.

Löst man die schon mehrfach angeführten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·612
Propylen	0·217
Kohlenoxyd	0·171
	1·000

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot3060$$
$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot7695$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot1085$$
$$1\cdot1840$$

womit die experimentell gefundene Zahl hinreichend gut übereinstimmt.

Um nun den Befund dieser beiden Analysen noch einer weiteren Prüfung zu unterziehen, wurde eine grössere Quantität des bei dem letzten Versuch gewonnenen Gases mit Brom behandelt und das von Brom nicht absorbirbare Gas aufgefangen und analysirt. Ich erhielt auf diese Weise zunächst eine Flüssigkeit, die nach Beseitigung des überschüssigen Broms durch Alkali und Entwässerung durch geschmolzenes Chlorcalcium unzweifelhaft als Propylenbromür, an ihrem Siedepunkt 142—143° C. erkannt wurde. Die Analyse endlich des von Brom nicht absorbirbaren Gases erwies, dass dasselbe aus Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht. Ich fand:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	46·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	97·50
Nach der Explosion	41·32
Nach Absorption der CO_2	27·59

Demnach ist:

Contraction........................56·18
Kohlensäure........................13·73
Verbrauchter Sauerstoff 51·46—27·59=23·87

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction............1·2202
Kohlensäure...........0·2982
Verbrauchter Sauerstoff..0·5180

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+\frac{y}{2} \ldots\ldots\ldots = 1\cdot 2202$$
$$y \ldots\ldots\ldots = 0\cdot 2982$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·714
Kohlenoxyd	0·298
	1·012

während die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes 0·50 ist. Die Abweichungen der Analyse finden vollständige Erklärung in geringen Mengen von Propylen, die sich der Absorption durch Brom entzogen haben. In der That, löst man die drei bekannten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·7110
Propylen	0·0046
Kohlenoxyd	0·2844
	1·0000

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot 3555$$
$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot 0207$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot 1422$$
$$0\cdot 5184$$

also in vollkommener Üebereinstimmung mit dem Experiment.

Sonderbarer Weise ist die Bildung des Propylens aus Essigsäure bisher, wie es scheiut, ganz übersehen worden, ich habe wenigstens in der mir zugänglichen Literatur ausser einer Bemerkung von Berthelot (Jahresbericht 1858, pag. 220), der bei der Destillation von Acetaten mit überschüssigem Natronkalk neben Grubengas viel Propylen erhalten hat, nichts darüber finden können.

Über den Ursprung des Propylens konnte man wohl nicht lange in Zweifel sein, die Frage war nur, ob das Aceton direct zu Propylen reducirt werden könne:

$$C_3H_6O + Zn = ZnO + C_3H_6$$

wobei dann eine Atomwanderung im Moleküle vor sich gehen müsste, oder ob der neben dem Aceton entstehende Wasserstoff dasselbe zu Isopropylalkohol reducirt, welcher letzterer dann unter der Einwirkung des Zinkstaubes Propylen liefern würde. Beide Auffassungen haben etwas für sich und ich nehme Anstand, mich ausdrücklich für die eine oder die andere zu erklären, da es mir nicht gelungen ist, zu vollkommen reinen Beobachtungen zu gelangen; wenngleich ich nicht verhehlen möchte, dass mir die letzte Erklärung die natürlichere zu sein scheint.

Wie ich die Versuche auch modificirte, ich erhielt stets wasserstoffhaltige Gasproben, weil das Aceton neben der Reduction noch eine Spaltung erleidet, wie ich sie bei später zu besprechenden Versuchen mit Buttersäure und Butyron in besonders prägnanter Weise beobachtet habe. Destillirt man nämlich trockenes reines Aceton über sorgfältig getrockneten Zinkstaub, so erhält man neben Propylen, noch Wasserstoff, Kohlenoxyd und Acetylen. Es tritt nämlich eine Spaltung des Moleküles ein nach der Gleichung:

$$C_3H_6O = C_2H_2 + CO + H_4$$

und zwar wies ich das Acetylen nach, indem ich das Gas durch einen mit stark ammoniakalischer Silberlösung beschickten Peligot'schen Absorptionsapparat streichen liess, wobei sich nicht unbedeutende Mengen des charakteristischen Acetylensilberniederschlages bildeten. Der Niederschlag löste sich in verdünnter Salpetersäure fast vollständig unter Ausstossung eines intensiven Acetylengeruches auf. Unter diesen Umständen wird man es begreiflich finden, dass eine Entscheidung in der eben erörterten Alternative über die Entstehung des Propylens nicht möglich ist; dass aber Propylen überhaupt entsteht, das haben meine Versuche unzweideutig erwiesen.

Die Analyse einer Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·75
Nach Zusatz von Sauerstoff	97·83
Nach Zusatz von Luft	193·96
Nach der Explosion	151·32
Nach Absorption der CO_2	131·89.

Es ist dem gemäss:

Contraction	42·64
Kohlensäure	19·43

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·433
Kohlensäure	0·653

Den 96·13 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	75·98
Sauerstoff	20·15
	96·13.

Es waren also an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	68·08	Vol.
In der Luft	20·15	
	88·23	

und da davon

55·91

(d. h. 131·89—75·98) Vol. unverbraucht geblieben waren, so erhält man für den verbrauchten Sauerstoff:

32·32

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

1·086.

Die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1\cdot433$$

$$3y + z \ldots\ldots = 0\cdot653$$

geben für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·640
Propylen	0·146
Kohlenoxyd	0·214
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot320$$
$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot657$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot107$$
$$1\cdot084$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	30·52
Nach Zusatz von Sauerstoff	89·86
Nach Zusatz von Luft	165·28
Nach der Explosion	122·36
Nach Absorption der CO_2	105·90

Dem gemäss ist:

Contraction	42·92
Kohlensäure	16·46

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·406
Kohlensäure	0·539

Den 75·42 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	59·61
Sauerstoff	15·81
	75·42

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	59·34	Vol.
In der Luft	15·81	
	75·15	

Davon sind:

46·29

(d. h. 105·90—59·61) Vol. unverbraucht geblieben, so dass die Menge des verbrauchten Sauerstoffes

28·86

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0·946

beträgt.

Durch Auflösung der bekannten Gleichungen erhält man:

Wasserstoff	0·683
Propylen	0·111
Kohlenoxyd	0·206
	1·000

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0·3415$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0·4995$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0·1030$$

$$0·9440$$

womit die gefundene Zahl gut übereinstimmt.

Behandelt man das Gas mit Brom, so erhält man ein bei 142—143° C. siedendes Bromür und ein von Brom nicht absorbirbares Gas, dessen Analyse es als ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd erkennen liess. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	25·04
Nach Zusatz von Sauerstoff	57·88
Nach der Explosion	24·36
Nach Absorption der CO_2	19·86

demnach ist:

Contraction .... 33·52
Kohlensäure .... 4·50

oder auf die Volumeinheit reducirt:

Contraction .... 1·339
Kohlensäure .... 0·179

Der verbrauchte Sauerstoff betrug:

$$32\cdot84 - 19\cdot86 = 12\cdot98$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0·518

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{y}{2} \ldots\ldots = 1\cdot339$$

$$y \ldots\ldots = 0\cdot179$$

auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff .... = 0·833
Kohlenoxyd........ = 0·179
1·012.

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist 0·50; womit die experimentell gefundene Zahl befriedigend übereinstimmt.

Die Bestimmung des Broms in dem aus dem Gase erhaltenen Bromür ergab eine etwas zu hohe Zahl — offenbar weil trotz der vorgelegten Silberlösung etwas Acetylen in dem Gase enthalten war. Immerhin aber beweist die gefundene Zahl doch, dass das Bromür nahezu reines Propylenbromür war. Es lieferten:

0·2389 Gr. angewendeter Substanz 0·4490 Gr. AgBr,

mithin enthielt das Bromür:

		Berechnet für $C_3H_6Br_2$
Br.......	79·97 Perc.	79·20 Perc.

Gegen diese ganze Versuchsreihe liess sich nun ein gewichtiger Einwand machen, dass nämlich die Bildung des Acetones keine dem Zinkstaub eigenthümliche Wirkung auf die Acetylgruppe zu sein braucht, sondern dass sich einfach zunächst Zinkacetat bildet, das sich dann unter der Einwirkung der Wärme

nach der allbekannten Reaction in Aceton verwandelt. Es musste mir daher daran gelegen sein, diesem Einwurf zu begegnen und durch Versuche, mit Acetylderivaten, die die Bildung von Zinkacetat ausschlossen, den Nachweis zu führen, dass gleichfalls Aceton und seine gasförmigen Zersetzungsproducte entstehen. Ich studirte zu dem Ende zunächst die Einwirkung des trockenen Zinkstaubes auf

Essigsäureanhydrid.

Auch hier beobachtete ich eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung und in dem leeren Kolben sammelte sich eine Flüssigkeit, aus der leicht reines Aceton zu isoliren war. Dasselbe siedete nach dem Trocknen über calcinirtem Kupfersulfat zwischen 56° und 57° C. Bei der Elementaranalyse lieferten:

0·3749 Grm. angewandter Substanz 0·3515 Grm. Wasser und 0·8531 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

		Berechnet für C_3H_6O
C	.......62·07 Perc.	62·07 Perc.
H	.......10·41 „	10·34 „

Die Dampfdichte-Bestimmung nach Hofmann's Methode im Wasserdampfe ausgeführt, ergab:

0·2076 Grm. Substanz lieferten ein Dampfvolum von:

183·37 C. C.

bei 100° C. und einem Druck von 454·51 Mm. Quecksilber, reducirt auf 0° C. Dem entsprechen als Dampfvolum bei 0° C. und 760 Mm. Quecksilberdruck:

80·28 C. C.,

so dass man unter Zugrundelegung der Regnault'schen Zahl für das specifische Gewicht der Luft erhält für die Dampfdichte:

1·9996,

während die für Aceton berechnete Dampfdichte:

$$\frac{58}{28\cdot 88} = 2.008$$

beträgt. In dem bei demselben Versuche erhaltenen Gase liessen sich ferner mit vollkommener Sicherheit Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff nachweisen. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	36·11
Nach Zusatz von Sauerstoff	130·63
Nach der Explosion	80·46
Nach Absorption der CO_2	50·04.

Demgemäss ist:

Contraction	50·17
Kohlensäure	30·42
Verbrauchter Sauerstoff 94·52—50·04	44·48

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·389
Kohlensäure	0·842
Verbr. Sauerstoff	1·232.

Löst man die drei bekannten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·524
Propylen	0·183
Kohlenoxyd	0·293
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot2620$$
$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot8235$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot1465$$
$$\overline{1\cdot2320}$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Dieser Versuch schien mir schon zur Genüge zu erweisen, dass die Entstehung des Acetones und seiner Zersetzungsproducte einer eigenthümlichen Wirkung des Zinkstaubes zuzuschreiben sei; denn wenn auch Béchamp (Jahresbr. 1877, pag. 664) nachgewiesen hat, dass das Essigsäureanhydrit mit Zinkoxyd Zinkacetat zu bilden im Stande ist, so sind doch die Mengen des

Zinkoxydes im Zinkstaub viel zu geringe, um die Entstehung der nicht unbedeutenden Mengen reinen Acetons durch einfache trockene Destillation etwa entstandenen Zinkacetates erklären zu können.

Zum Überflusse habe ich noch eine Versuchsreihe mit Äthylacetat durchgeführt, die mir all' und jede Bedenken zu beseitigen scheint.

Um bei diesen Versuchen die Analysen nicht unnöthig zu erschweren, machte ich mir die Erfahrungen zu Gute, die ich bei dem zuerst beschriebenen Versuche mit Essigsäure gesammelt hatte: ich nahm nämlich möglichst enge Verbrennungsröhren, um den Überschuss des Zinkstaubes auf ein Mininum herabzudrücken, denn so konnte ich hoffen, die weitere Zersetzung des Acetons hintanzuhalten, und zu klaren Resultaten zu gelangen. Um die Gase frei von Kohlensäure zu erhalten, wurden statt einer mit Wasser gefüllten Waschflasche zwei mit Kalilauge beschickte Flaschen eingeschaltet. Ich verwendete vollkommen reinen Ester.

Der Versuch verlief ganz so, wie ich es vermuthet hatte, es sammelte sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit, die nach ihrem Verhalten gegen Natriumbisulfitlösung zu schliessen, ziemlich reich an Aceton sein musste; und es entwich ein mit stark leuchtender Flammen brennendes Gas.

Die Flüssigkeit wurde über calcinirtem Kupfersulfat getrocknet und darauf wiederholt fractionirt destillirt. Es gelang auf diese Weise eine bei 56—58° C. siedende Fraction abzuscheiden, die durch Elementaranalyse und Dampfdichtebestimmung als Aceton identificirt wurde. Die erstere ergab:

0·3576 Grm. angewandter Substanz lieferten
0·3379 Grm. Wasser und 0·8099 Gr. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

		Berechnet für C_3H_6O
C	61·77 Perc.	62·07 Perc.
H	10·49 „	10·34 „

Die Dampfdichtebestimmung ferner, nach Hofmann's Methode im Wasserdampf ausgeführt, lieferte folgende Daten:

Aus 0·1670 Grm. angewandter Substanz entstand ein Dampfvolum von:

169·32 C. C.

bei 100° C. und einem Druck von 404·11 Mm. (reducirt auf 0° C.),

Dem entspricht ein Dampfvolum von:

65·909 C. C.

bei 0° C. und 760 Mm. Druck, so dass man unter Zugrundelegung der schon oben angeführten Dichte der Luft, für die Dampfdichte erhält:

1·959

während die theoretische Dampfdichte 2·008 beträgt.

Ich habe ferner zwei, bei verschiedenen Versuchen gewonnene Gasproben analysirt, und habe übereinstimmment gefunden, dass dieselben nach der Reinigung mit Kalilauge aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Äthylen bestanden.

So fand ich bei einem Versuch:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	31·05
Nach Zusatz von Sauerstoff	117·45
Nach der Explosion	72·31
Nach Absorption der CO_2	49·16

Demnach ist:

Contraction	45·14
Kohlensäure	23·15
Verbrauchter Sauerstoff	37·24

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·454
Kohlensäure	0·746
Verbrauchter Sauerstoff	1·199

Die drei Gleichungen:

$$x + y + z \ldots\ldots = 1\cdot000$$

$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} \ldots\ldots = 1\cdot454$$

$$2y + z \ldots\ldots = 0\cdot746$$

ergeben für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·534
Äthylen	0·280
Kohlenoxyd	0·186
	1·000

und dem entsprechend erhält man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 267$$
$$3y \ldots\ldots = 0 \cdot 840$$
$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 093$$
$$\overline{\quad 1 \cdot 200}$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Ein zweiter Versuch, bei dem eine noch geringere Menge Zinkstaub in Verwendung kam, lieferte, wie zu erwarten war, ein äthylenreicheres und kohlenoxydärmeres Gas. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	28·46
Nach Zusatz von Sauerstoff	66·54
Nach Zusatz von Luft	113·53
Nach der Explosion	66·46
Nach Absorption der CO_2	44·77

Es folgt daraus:

Contraction .... 47·07
Kohlensäure .... 21·69

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction .... 1·654
Kohlensäure .... 0·762.

Den 46·99 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff .... 37·14
Sauerstoff .... 9·85
46·99

Es waren mithin an Sauerstoff vorhanden:

Reiner .... 38·08
In der Luft ..... 9·85
47·93 Vol.

Davon sind:

(d. h. 44·77—37·14) Vol. unverbraucht geblieben, mithin beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

40·30

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

1·416.

Auf Grund der oben aufgestellten Gleichungen berechnet sich die Zusammensetzung des Gases zu:

Wasserstoff	0·604
Äthylen	0·366
Kohlenoxyd	0·030
	1·000

und dem entsprechend findet man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot302$$

$$3y \ldots\ldots = 1\cdot098$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot015$$

$$1\cdot415$$

also in fast vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Es wurde endlich ein Versuch in der Weise ausgeführt, dass das Gas vor seinem Eintritt in die Sammelröhrchen einen mit Brom beschickten Absorptionsapparat und eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passiren musste. Was zunächst das auf diese Weise erhaltene Bromür anbelangt, so wurde es durch seinen Siedepunkt (127° C.) und eine Brombestimmung als Äthylenbromür erkannt. Bei der letzteren lieferten:

0·4663 Grm. angewandter Substanz 0·9277 Grm. AgBr.

Dem entsprechen:

		Berechnet für $C_2H_4Br_2$
Br	84·64 Perc.	85·10 Perc.

Das bei diesem Versuche erhaltene Gas erwies sich als ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff. Ich fand:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·50
Nach Zusatz von Sauerstoff	76·08
Nach der Explosion	36·90
Nach Absorption der CO_2	31·89

Es ist mithin:

Contraction	39·18
Kohlensäure	5·01
Verbrauchter Sauerstoff	14·69

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·328
Kohlensäure	0·169
Verbrauchter Sauerstoff	0·498

Durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+\frac{y}{2} \ldots\ldots = 1\cdot 328$$

$$y \ldots\ldots = 0\cdot 169$$

erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·829
Kohlenoxyd	0·169
	0·998

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist 0·50; womit die experimentell gefundene Zahl gut übereinstimmt.

Ich will schliesslich den Umstand nicht unerwähnt lassen, dass die Gegenwart des Zinkstaubes für die Entstehung der von mir beschriebenen Zersetzungsproducte bei den Temperaturen, die ich anwendete, eine conditio sine qua non ist. Was den Eisessig anbelangt, so haben schon Liebig und Pelouze selbst bei glühenden Porcellanröhren negative Resultate erzielt. Mit Essigsäureanhydrid habe ich selber einige Versuche angestellt, mit Röhren, die statt mit Zinkstaub mit grob zerkleinertem, ausgeglühtem Bimsstein gefüllt waren. Ich beobachtete keine Gasentwicklung, und fand, dass die übergegangene Flüssigkeit im Wesentlichen aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand. Ich glaube daher, die Zersetzung der Essigsäure und ihrer Derivate in der eben erläuterten Weise einer specifischen Wirkung des Zinkstaubes zuschreiben zu dürfen.

Von höher zusammengesetzten Säuren habe ich noch die

Buttersäure

untersucht und erhielt zu meiner Überraschung neben verschiedenen Ketonen, darunter auch das erwartete Butyron, ein Gas, das gleichfalls aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand,

Die Flüssigkeit, welche überdestillirte, war nach geeignetem Reinigungsverfahren schwach gelb gefärbt, besass einen angenehmen, an Fruchtäther erinnernden Geruch und erwies sich bei der fractionirten Destillation als rohes Butyron. Nach mehrmaliger Destillation gelang es, eine bei 144—145° C. siedende Fraction abzuscheiden, die man also als reines Butyron ansprechen konnte. Die Vor- und Nachläufe dieser Fraction zeigten ganz den Charakter der Flüssigkeiten, die man bei der Darstellung des Butyrons aus Calciumbutyrat erhält, und deren Natur durch die sorgfältigen Untersuchungen von Grimm, Schmidt Kurtz und namentlich Limpricht so vollständig aufgeklärt ist, dass ich von weiteren Analysen Abstand nehmen zu können meinte. Nur eine Bemerkung in Betreff der höher siedenden Fractionen sei mir gestattet. Limpricht (Gmelin, Handbuch-Supl., pag. 812) hat in denselben das bei 182° siedende Methylbutyron ($C_8H_{16}O$) nachgewiesen, über die gegen 200° siedende Fraction jedoch liegen, soweit mir ersichtlich ist, keine Angaben vor. Ich habe es daher nicht für überflüssig gehalten, diesem hoch siedenden Product einige Aufmerksamkeit zu schenken und habe bei der Analyse zweier von verschiedenen Versuchen herrührender Fractionen Zahlen erhalten, die auf die Formel eines Dimethylbutyrons ($C_9H_{18}O$) leidlich stimmen. Es lieferten:

I. 0·2250 Grm. angewandter Substanz
0·2519 „ Wasser und 0·6289 Grm. Kohlensäure;
II. 0·2332 „ angewandter Substanz
0·2576 „ Wasser und 0·6488 Grm. Kohlensäure.

Dem entsprechen:

	I.	II.	Berechnet für $C_9H_{18}O$
C	76·22%	75·85%	76·19%
H	12·44%	12·32%	12·67%.

Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 192—195° C.

Ich will ferner gleich an dieser Stelle bemerken, dass meine Bemühungen, das Heptylen, das nach Analogie des Propylens aus dem Aceton aus dem Butyron hätte entstehen sollen, zu isoliren, ohne Erfolg geblieben sind. Das Heptylen hat nahezu denselben Siedepunkt, wie die Vorläufe des Butyron — das Butyral von Chancel — und die die letzteren constituirenden Ketone verbinden sich nur sehr schwierig und unvollständig mit Natriumbisulfit, wie namentlich Kurtz (Liebig's Annalen, 161, pag. 205 ff.) erwiesen hat.

Was nun die gasförmigen Producte der Zersetzung der Buttersäure anbelangt, so bestehen dieselben, wie eben erwähnt wurde, aus Propylen, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Das erstere hat schon Berthelot (Gmelin, Handbuch, Supl. pag. 787) unter ähnlichen Umständen nachgewiesen.

Ich habe mehrere Gasproben analysirt und dabei Folgendes gefunden:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·30
Nach Zusatz von Sauerstoff	102·89
Nach Zusatz von Luft	164·47
Nach der Explosion	117·49
Nach Absorption der CO_2	95·19.

Es ist dem gemäss:

Contraction	46·98
Kohlensäure	22·30

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·411
Kohlensäure	0·669

Den 61·58 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	48·67	Vol.
Sauerstoff	12·91	
	61·58	

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	69·59	Vol.
In der Luft	12·91	
	82·50	

davon sind:

46·52

(d. h. 95·19—48·67) Vol. unverbraucht geblieben, mithin beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

35·98

oder auf das Volum 1 reducirt:

1·0804.

Löst man die schon mehrfach benützten Gleichungen auf, so erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·621
Propylen	0·145
Kohlenoxyd	0·234
	1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot3105$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot6525$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot1170$$

$$1\cdot0800$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Eine bei einem zweiten Versuch gewonnene Gasprobe ergab bei der Analyse Folgendes:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	35·47
Nach Zusatz von Sauerstoff	86·25
Nach Zusatz von Luft	142·08
Nach der Explosion	90·66
Nach Absorption der CO_2	66·94

Demnach ist:

Contraction	51·42
Kohlensäure	23·72

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction	1·449
Kohlensäure	0·669

Den 55·83 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

Stickstoff	44·13
Sauerstoff	11·70
	55·83,

so dass an Sauerstoff vorhanden waren:

Reiner	50·78	Vol.
In der Luft	11·70	
	62·48	

davon sind:

22·81

(d. h. 66·94—44·13) Vol. unverbraucht geblieben, also beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

39·67

oder auf das Volum 1 reducirt:

1·118.

Durch Auflösung der bekannten Gleichungen erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·640
Propylen	0·154
Kohlenoxyd	0·206
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot320$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot693$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot103$$

$$1\cdot116$$

also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Behandelt man das ursprüngliche Gas mit Brom, so erhält man ein bei 143° C. siedendes Bromür, dessen Bromgehalt dem des Propylenbromürs entsprach; es lieferten:

0·3566 Grm. angewandter Substanz 0·6610 Grm. AgBr.

Dem entsprechen:

	Berechnet für $C_3H_6Br_2$
Br .....78·88 Perc.	79·20 Perc.

Das nicht absorbirte Gas erwies sich als im Wesentlichen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestehend, denen nur noch geringe Mengen von Propylen beigemengt waren. Ich fand nämlich:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	27·93
Nach Zusatz von Sauerstoff	50·69
Nach der Explosion	15·52
Nach Absorption der CO_2	5·62

Demnach ist:

Contraction ....35·17
Kohlensäure .... 9·90
Verbrauchter Sauerstoff..17·14

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

Contraction ....1·259
Kohlensäure ....0·354
Verbrauchter Sauerstoff..0·614

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung des Gases wie folgt:

Wasserstoff ....0·702
Propylen ....0·028
Kohlenoxyd...........0·270
1·000

und die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes wäre dem entsprechend:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 351$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 126$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0 \cdot 135$$

$$\overline{0 \cdot 612}$$

womit die experimentell gefundene Zahl hinreichend genau übereinstimmt.

Fragen wir uns, wie das Propylen neben Kohlenoxyd und Wasserstoff aus der Buttersäure entstehen könne, so ergeben sich zwei Möglichkeiten. Entweder es wird direct aus der Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff abgespalten:

$$2\, C_4H_8O_2 = CO_2 + C_3H_6 + H_2$$

oder aber das Propylen, sowie ein Theil des Kohlenoxydes und des Wasserstoffes sind Producte einer secundären Einwirkung auf das aus der Buttersäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser zunächst entstandene Butyron:

$$2C_4H_8O_2 = C_7H_{14}O + CO_2 + H_2O$$
$$C_7H_{14}O = 2C_3H_6 + CO + H_2.$$

Die letztere Auffassung ist vielleicht die den thatsächlichen Verhältnissen entsprechende; sie hat, wie mir scheint, dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, dass es mir gelungen ist, eine der soeben aufgestellten Gleichung entsprechende Spaltung des Butyrons thatsächlich nachzuweisen.

Ich stellte mir reines Butyron durch trockene Destillation von reinem Calcium-Butyrat und nachherige wiederholte fractionirte Destillation des ursprünglichen Productes her. Da nun aber die Menge des mir zu Gebote stehenden Butyrons keine allzubedeutende war, so musste ich, um luftfreies Gas zu erhalten, zu dem Kunstgriff meine Zuflucht nehmen, während des ganzen Versuches einen langsamen Strom von Wasserstoff durch den Apparat gehen zu lassen, indem ich hoffte, neben dem in dem aufgefangenen Gase allerdings nun vorherrschenden Wasserstoff doch das Propylen und das Kohlenoxyd durch die Analyse noch mit hinreichender Sicherheit nachweisen zu können.

Diese Hoffnung hat sich denn auch bestätigt. Ich erhielt bei der Analyse einer Gasprobe:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	33·35
Nach Zusatz von Sauerstoff	80·91
Nach der Explosion	29·41
Nach Absorption der CO_2	21·40.

Dem gemäss ist:

Contraction	51·50
Kohlensäure	8·01
Verbrauchter Sauerstoff	26·16

oder auf das Volum 1 reducirt:

Contraction	1·544
Kohlensäure	0·240
Verbrauchter Sauerstoff	0·784.

Mit Zugrundelegung dieser Daten erhält man durch die bekannten Gleichungen für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·902
Propylen	0·071
Kohlenoxyd	0·027
	1·000

und dem entsprechend für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0\cdot4510$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0\cdot3195$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0\cdot0135$$

$$0\cdot7840.$$

Die Analyse einer zweiten bei demselben Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum, red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	26·97
Nach Zusatz von Sauerstoff	48·84
Nach der Explosion	7·13
Nach Absorption der CO_2	0·67

Es ist also:

Contraction	41·71
Kohlensäure	6·46
Verbrauchter Sauerstoff	21·20

oder für die Volumeinheit berechnet:

Contraction	1·547
Kohlensäure	0·240
Verbrauchter Sauerstoff	0·786

Das Gas hat mithin folgende Zusammensetzung:

Wasserstoff	0·903
Propylen	0·071
Kohlenoxyd	0·027
	1·001

und dem entspricht als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}4515$$

$$\frac{9y}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}3195$$

$$\frac{z}{2} \ldots\ldots = 0{\cdot}0135$$

$$0{\cdot}7845$$

Beide Analysen haben also unter einander und mit der Theorie gut übereinstimmende Resultate ergeben.

Fassen wir die Resultate dieser Untersuchung zusammen, so finden wir, dass die Einwirkung des Zinkstaubes, ebenso wie auf die Alkohole, so auch auf die Säuren und ihre Derivate im Wesentlichen eine Contactwirkung ist, insofern Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, bezüglich eine vollständige Sprengung des

Moleküles bewirkt wird. Denn das die beobachteten Ketone nicht lediglich durch die trockene Destillation der entsprechenden Zinksalze, sondern auch durch eine eigenthümliche Einwirkung des Zinkstaubes auf die Säurereste entstehen können, haben die Versuche mit Essigsäureanhydrid und Äthylacetat mit hinreichender Gewissheit erwiesen.

Man kann das allgemeine Schema aufstellen:

$$2\begin{array}{l}C_nH_{2n+1}\\|\\COOH\end{array} = \begin{array}{l}C_nH_{2n+1}\\|\\CO\\|\\C_nH_{2n+1}\end{array} + CO_2 + H_2O$$

Durch Einwirkung des Zinkstaubes auf die Kohlensäure und den Wasserdampf entstehen dann das ausnahmslos beobachtete Kohlenoxyd, sowie der Wasserstoff. Der Formaldehyd, d. h. das der Ameisensäure nach diesem Schema entsprechende Zersetzungsproduct, ist allerdings nicht direct nachgewiesen worden, sondern nur, wenn auch mit einiger Wahrscheinlichkeit, aus einem secundären Zersetzungsproduct erschlossen.

Die in den Gasen enthaltenen Kohlenwasserstoffe, selbstverständlich mit Ausschluss derjenigen, die wie das Äthylen bei dem Äthylacetat ihre Entstehung der in der ursprünglichen Verbindung enthaltenen Alkylgruppe verdanken, fasse ich auf Grund der auseinandergesetzten Versuche als Producte einer secundären Einwirkung des Zinkstaubes auf die zunächst entstehenden Ketone auf. Dabei hat sich nun allerdings ein Resultat ergeben, das ich nach den bei den Alkoholen gemachten Erfahrungen nicht erwartet hätte. Die Kohlenstoffatome der Alkylreste haften nämlich so fest aneinander, dass, wie ich bei dem Äthylalkohol nachgewiesen habe, es einer bedeutenden Temperaturerhöhung bedarf, um ihre Bindungen zu lösen. Die Gruppe CO dagegen scheint, wie der Zerfall des Aceton und des Butyron erweist, ziemlich lose gebunden zu sein. Namentlich der fast vollständige Zerfall des Butyron — die bei dem Versuch wiedergewonnene Flüssigkeit erwies sich als fast reines Butyron — erläutert das auf eine frappante Weise.

Dieser Versuch, sowie die Schwierigkeit die CO-Gruppe zu reduciren, insofern nach meinem Versuchen glühender Zinkstaub

verbunden mit nascirendem Wasserstoff dazu nicht ausreicht, hat mich dazu bewogen, die Entstehung des Propylen aus dem Aceton eher dem nascirenden Wasserstoff in der oben angedeuteten Richtung als der directen Einwirkung des Zinkstaubes zuzuschreiben.

Die Entscheidung der Frage, ob dem beschriebenen Zerfall des Säuremoleküles eine eigenthümliche, sich allgemein geltend machende Bindungseigenthümlichkeit der Karboxylgruppe zu Grunde liegt oder nicht, muss weiteren Versuchen, besonders mit zweibasischen Säuren, die ich alsbald in Angriff zu nehmen gedenke, vorbehalten bleiben.

Über die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodide von Kohlenwasserstoffen und eine neue Synthese des Acetylens.

Von Dr. Wilhelm Suida.

(Aus dem Laboratorium des Professors E. Ludwig.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Vor vielen Jahren hat Professor E. Ludwig in der Absicht die Synthese eines Amylen's zu bewerkstelligen, die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodallyl zu studiren begonnen; es war dabei vorausgesetzt, dass entweder nach Gleichung I Jodquecksilber und Amylen oder nach Gleichung II Quecksilberäthyljodid und Amylen entstehen würden:

$$\text{I. } (C_2H_5)_2Hg + 2C_3H_5J = HgJ_2 + 2C_5H_{10}$$
$$\text{II. } (C_2H_5)_2Hg + C_3H_5J = C_2H_5HgJ + C_5H_{10}$$

Kaum waren die darauf bezüglichen Versuche begonnen, so erschien eine Mittheilung von A. Wurtz[1], welche die Resultate der Einwirkung von Zinkäthyl auf Jodallyl enthielt, darunter auch die Bildung eines Amylen's.

In Folge dessen setzte Professor Ludwig die begonnenen Versuche nicht weiter fort. Da er mir die Mittheilung machte, dass Quecksilberäthyl auf Jodallyl ganz glatt einwirkt, so schien es mir wichtig genug, diese Reaction genauer zu studiren, zumal die von Wurtz[2] verfolgte Reaction des Zinkäthyls auf Jodallyl keineswegs glatt verläuft, indem bei derselben ausser einem Amylen, Diallyl, Diamylen, Äthylen, Propylen und Amylwasserstoff entstehen.

Ich habe demnach zuerst die Einwirkung des Quecksilberäthyls auf Jodallyl untersucht und nachdem ich dabei zu einem

[1] Jahresbericht für Chemie, 1862, 407.

[2] Jahresbericht für Chemie, 1863, 492.

sehr befriedigenden Resultate gelangt war (welches allerdings den eingangs angeführten Gleichungen nicht entspricht), die Reaction des Quecksilberäthyls auf andere Jodide studirt.

I. Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Allyljodid.

Wird Allyljodid mit Quecksilberäthyl im Verhältniss von 1 Molecul zu 1 Molecul in zugeschmolzenen Röhren 1—2 Tage lang bei 120—150° C. erhitzt, so findet man nach dem Erkalten in jedem Rohre eine dichte aus grossen, farblosen, perlmutterglänzenden Krystallblättern bestehende Masse, welche von einer stark lichtbrechenden Flüssigkeit durchtränkt ist, und beim Öffnen der Röhren ist kein Überdruck wahrzunehmen.

Die Krystalle sind nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, Abpressen und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht vollkommen rein zu erhalten. Die folgenden Quecksilber- und Jodbestimmungen beweisen, dass dieser Körper Quecksilberäthyljodid ist.

I. 0·7309 Grm. Substanz gaben 0·4813 Grm. Jodsilber entsprechend 0·2601 Grm. Jod.

II. 0·6513 Grm. Substanz gaben 0·3665 Grm. Quecksilber und 0·4378 Grm. Jodsilber, entsprechend 0·2366 Grm. Jod.

	Berechnet für C_2H_5HgJ	Gefunden I	Gefunden II
J...	35·67%	35·58%	36·32%
Hg .	56·19%	—	56·27%

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unter Anwendung der Linnemann'schen Fractionirvorrichtung unterworfen. Bei 50° C. fängt die Flüssigkeit zu sieden an; der Thermometer steigt sehr langsam auf 62—63° C., bleibt einige Zeit stationär, steigt dann auf 70—71° C., bleibt hier wieder einige Zeit stehen und steigt dann rasch über 140° C. Durch wiederholtes Fractioniren konnten recht gut zwei Fractionen von 58—60° C. und von 70—72° C. gewonnen werden. Die bei 70—72° C. siedende Fraction war stark jodhaltig und besass alle Eigenschaften des Jodäthyls. Die bei 58—60° siedende Fraction konnte durch Destilliren nicht

ganz jodfrei erhalten werden, und wurde desshalb zum Schluss über metallisches Natrium destillirt. Der Siedepunkt lag dann constant bei 58—58·5° C., welcher nach den Angaben von Wurtz dem Diallyl entspricht. Die Bestimmung der Dampfdichte im Hofmann'schen Apparat ergab:

Angewandte Substanz = 0·0659 Grm.
Abgelesenes Volumen = 86·84 ccm. bei 100° C.
Ziehende Quecksilbersäule = 548·5 bei 100° C.
Barometerstand = 743·5 Mm. bei 12·9° C.
Gefundene Dampfdichte = 3·01.
Berechnete Dampfdichte für C_6H_{10} = 2·85

Brom wird von dem Körper ohne Bromwasserstoffentwicklung aufgenommen. Nach dem Behandeln mit schwefeliger Säure erstarrt das Bromproduct zu einer weissen etwas röthlich gefärbten festen Masse. Dasselbe löst sich in heissem Wasser wenig, in Alkohol, Äther und Benzol sehr leicht und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in farblosen Nadeln heraus. Die Krystalle schmelzen im reinen Zustande bei 63° C. und riechen angenehm ätherartig. Die von denselben ausgeführte Brombestimmung ergab Zahlen, die für das Diallyltetrabromid stimmen, wie folgt:

0·4023 Grm. Substanz gaben 0·4295 Grm. Silber entsprechend 0·3181 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_6H_{10}Br_4$	Gefunden
Br	79·60%	79·08%

Diesen Ergebnissen zufolge ist die bei 58° C. siedende Flüssigkeit als Diallyl anzusehen.

Da die Reaction zwischen Jodallyl und Quecksilberäthyl vollständig glatt verläuft und ausser Jodäthyl, Diallyl und Quecksilberäthyljodid keinerlei Nebenproducte beobachtet werden konnten, so ist dieselbe durch nachstehende Gleichung auszudrücken:

$$2C_3H_5J+Hg(C_2H_5)_2=C_6H_{10}+HgC_2H_5J+C_2H_5J$$ [1]

[1] Nicht so ganz glatt verläuft die Reaction, wenn man statt Quecksilberäthyl, Quecksilberdiphenyl auf Allyljodid einwirken lässt. Allerdings

Wenn die zwischen Quecksilberäthyl und Jodallyl beobachtete Reaction sich verallgemeinern liesse, so hätte man in ihr ein bequemes Mittel zur Synthese verschiedener Kohlenwasserstoffe, man würde durch die Einwirkung von Quecksilberäthyl auf verschiedene Jodide im Sinne der folgenden Reactionsgleichung eine Verkettung der Kohlenwasserstoffreste, welche in den Jodiden enthalten sind, und somit den Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe ermöglichen.

$$xHg(C_2H_5)_2+2R^xJ_x=R_2^x+xC_2H_5J+xHgC_2H_5J.$$

In dieser Gleichung bedeutet R einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, dessen Valenz x ist.

Ich habe zunächst am Jodoform untersucht, ob diese allgemeine Reactionsgleichung für dasselbe giltig ist. Ist sie giltig, dann würde man bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform Acetylen erhalten müssen. In dem folgenden Abschnitt II soll gezeigt werden, dass diese Voraussetzung sich bewährt hat.

II. Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform.

Digerirt man Jodoform mit Quecksilberäthyl zu gleichen Gewichtstheilen im zugeschlossenen Glasrohre bei 120° einen Tag lang, so entweichen beim Öffnen der erkalteten Röhre Ströme eines mit leuchtender Flamme brennenden Gases und in der Röhre bleiben wieder grosse farblose Krystallblätter und etwas bräunlich gefärbte Flüssigkeit zurück. Die entweichenden Gase, in ammoniakalische Kupferchlorürlösung oder ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet, erzeugen Niederschläge von hellgrauer, resp. ziegelrother Farbe.

Die Reaction geht besser vor sich, wenn man Jodoform und Quecksilberäthyl in dem angegebenen Verhältnisse in einem Kölbchen im Paraffinbade sehr langsam bis auf 120° C. erhitzt.

bildet sich hiebei auch Diallyl, das durch die feste Tetrabromverbindung charackterisirt wurde, neben Quecksilberphenyljodid; jedoch tritt hierbei auch eine grössere Menge Diphenyl auf (Schmelzpunkt 70·5° C., Siedepunkt 257—259° C.), so dass die Reactionsgleichung in diesem Falle wie folgt zu formuliren wäre:

$$2Hg(C_6H_5)_2+2C_3H_5J=C_6H_{10}+2HgC_6H_5J+C_{12}H_{10}$$

Bei raschem Erhitzen tritt die Reaction so stürmisch ein, dass ein grosser Theil der Reactionsproducte verloren geht.

Da das bei der Reaction entstehende Gas von ammoniakalischem Silber- respective Kupferchlorürlösung nicht vollständig absorbirt wurde, so musste zur vollständigen Erforschung der Reaction auch die Natur des nicht absorbirten Gases ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurden Quecksilberäthyl und Jodoform in ein Kölbchen gebracht, das in ein Paraffinbad gesenkt war; das Kölbchen war dicht mit einem Liebig'schen Kühler verbunden, an dessen Kühlrohr schlossen sich zwei Peligot'sche Absorptionsapparate an, die ammoniakalische Silbernitratlösung enthielten; aus dem letzten dieser Absorptionsapparate gelangte das unabsorbirte Gas noch durch ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes (behufs Absorption des Ammoniaks) Waschfläschchen und dann in ein Quecksilbergasometer. Das entweichende Gas wurde selbstverständlich erst dann aufgefangen, wenn die Reaction so lange im Gange war, dass das entweichende Gas mit hellleuchtender ruhiger Flamme brannte also das Verdrängen der im Apparate vorhanden gewesenen Luft angenommen werden konnte.[1]

Die Reaction beginnt schon knapp über 70° C., wird bei 90° C. ziemlich lebhaft, um dann wieder an Heftigkeit nachzulassen. Bei 100—105° C. ist die Reaction schon beendet; in der ammoniakalischen Silbernitratlösung ist ein hellgrauer Niederschlag entstanden, während über dem Quecksilber sich eine reichliche Menge Gas angesammelt hat. Der Rückstand im Kölbchen erstarrt beim Erkalten zu einem mit etwas Flüssigkeit durchsetzten bräunlichen Krystallkuchen.

Um die im Kölbchen zurückgebliebene Flüssigkeit zu gewinnen, wurde die ganze Masse im Fractionirkölbchen mit aufgesetztem Linnemann'schen Rohr der Destillation bis 80° C. unterworfen. Die Flüssigkeit ging fast vollständig zwischen 65° C. und 75° C. über. Durch wiederholte fractionirte Destillation konnte eine grössere Menge einer constant bei 71—72° C. siedenden stark lichtbrechenden farblosen Flüssigkeit gewonnen

[1] Auf den dichten Schluss des Apparates war bei dessen Herstellung besondere Sorgfalt verwendet worden.

werden, welche sich, der Jodbestimmung zufolge, als Jodäthyl erwies.

0·4734 Grm. Substanz gaben 0·7079 Grm. Jodsilber, entsprechend 0·3825 Grm. Jod.

	Berechnet für C_2H_5J	Gefunden
J....	81·41%	80·81%

Die im Fractionirkölbchen zurückgebliebenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so in der wohl charakterisirten Form des Quecksilberäthyljodides erhalten. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Zahlen:

0 5348 Grm. Substanz gaben 0·3024 Grm. Quecksilber.

	Berechnet für C_2H_5HgJ	Gefunden
Hg...	56·19%	56·54%

Das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas, das über Quecksilber aufgefangen worden war, wurde einer Analyse im Eudiometer unterworfen, bei welcher sich die folgenden Zahlen ergaben:

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht	131·12	0·1751	24·5	18·319
Nach Zusatz von Sauerstoff	418·87	0·4668	24·8	170·320
Nach der Verbrennung	389·12	0·4360	24·8	147·23
Nach der Absorption der Kohlensäure	345·58	0·3918	23·9	124·51
Nach Zusatz von Wasserstoff	705·23	0·7351	24·7	475·44
Nach der Verbrennung	357·55	0·3909	24·8	120·51

Im Gas gefundener Stickstoff 6·20.
Diesem entsprechende Luft 7·75.
Kohlenwasserstoff ist daher 10·569.
Dafür ist Contraction 23·09.
Kohlensäure 22·72.
Auf ein Volumen bezogen ist Contraction 2·18.
Kohlensäure 2·15.

Für C_2H_4 berechnete Contraction 2·00.
Kohlensäure 2·00.

Das Resultat der Gasanalyse sollte noch durch die Darstellung des Äthylenbromides und die Untersuchung desselben bestätigt werden. Zu diesem Zwecke wurde das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas durch einen Pettenkofer'schen Absorptionsapparat geleitet, der unter Wasser eine Schichte Brom enthielt; das Gas wurde von dem Brom absorbirt und nach Entfernung des überschüssigen Broms durch wässerige Kalilauge, schied sich am Boden ein farbloses schweres Öl ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Bei 128—133° ging der grösste Theil der Flüssigkeit über; eine Brombestimmung des Destillates ergab:

0·2198 Grm. Substanz gaben 0·2530 Grm. Silber, entsprechend 0·1874 Grm. Brom.

	Berechnet für $C_2H_4Br_2$	Gefunden
Br.....	85·10%	85·26%

Das von der ammoniakalischen Silberlösung nicht absorbirte Gas ist somit Äthylen.

Der in der ammoniakalischen Silbernitratlösung entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, dann zwischen Fliesspapier abgepresst und, gewöhnlich noch feucht, in ein Gasentwicklungskölbchen gebracht. In das Kölbchen wurde ein gläsernes Eimerchen, mit concentrirter Salzsäure gefüllt, gestellt und dann ein lebhafter Kohlensäurestrom durchgeleitet, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt war. Die hiezu verwendete Kohlensäure wurde aus kohlensaurem Mangan erhalten. War der Apparat mit Kohlensäure vollständig gefüllt, so wurde durch Schütteln des Kölbchens das darin befindliche Eimerchen umgeworfen und die Salzsäure ergoss sich aus demselben auf den im Kölbchen befindlichen Niederschlag. Unter ziemlich starker Erwärmung wirkt die Salzsäure auf den Niederschlag ein, unter Entwicklung eines mit leuchtender Flamme

brennenden Gases, welches zur Analyse über Quecksilber aufgefangen wurde. Durch ferneres Durchleiten von Kohlensäure wurde der Rest des Gases in das Absorptionsrohr gedrückt.

Zur Absorption der Kohlensäure und von etwas mit übergerissener Salzsäure wurde in das Rohr eine weiche Kalikugel eingeführt und 12 Stunden mit dem Gas in Berührung gelassen. Das nach der Absorption übrig gebliebene Gas wurde sodann in einem Eudiometer der Analyse unterworfen. Die folgenden gasanalytischen Resultate beziehen sich auf Gase von verschiedenen Darstellungen.

I.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc.[1] Volumen
Gas feucht	114·74	0·1455	21·0	13·53
Nach Zusatz von Sauerstoff.	392·06	0·4250	21·4	147·62
Nach der Verbrennung	363·38	0·3965	21·9	126·81
Nach der Absorption der Kohlensäure	305·80	0·3392	22·0	95·99

Contraction 20·81.
Kohlensäure 30·81.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·53.
Kohlensäure 2·27.

II.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht	107·92	0·1452	24·7	12·08
Nach Zusatz von Sauerstoff	428·92	0·4677	24·8	174·77
Nach der Verbrennung	401·26	0·4419	25·0	153·79
Nach der Absorption der Kohlensäure	351·42	0·3918	24·3	126·44

Contraction 20·98.
Kohlensäure 27·35.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·73.
Kohlensäure 2·26.

---

[1] Auf 0° C. und 1 M. Quecksilberdruck.

III.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht..............	129·63	0·1585	23.0	16·45
Nach Zusatz von Sauerstoff	423·90	0·4554	23·0	169·88
Nach der Verbrennung....	389·12	0·4208	22·6	143·90
Nach der Absorption der Kohlensäure	325·50	0·3599	23·2	107·95

Contraction 25·98.
Kohlensäure 35·95.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·57.
Kohlensäure 2·18.

IV.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht..............	83·40	0·1199	22·8	7·64
Nach Zusatz von Sauerstoff	333·66	0·3732	23·0	108·40
Nach der Verbrennung....	313·60	0·3530	22·6	96·34
Nach der Absorption der Kohlensäure	275·96	0·3120	22·5	79·55

Contraction 12·06.
Kohlensäure 16·79.
Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·57.
Kohlensäure 2·19.

V.

	Volumen	Druck	Temp.	Reduc. Volumen
Gas feucht..............	91·20	0·1260	23·8	8·73
Nach Zusatz von Sauerstoff	342·50	0·3803	24·0	112·77
Nach der Verbrennung....	320·60	0·3580	24·4	98·67
Nach der Absorption der Kohlensäure	273·40	0·3165	23·8	79·61

Contraction 14·10.
Kohlensäure 19·07.

Auf ein Volumen bezogen ist:
Contraction 1·61.
Kohlensäure 2·18.

Die in diesen fünf Analysen gefundenen Werthe stimmen annähernd mit den vom Acetylen geforderten. Zum besseren Vergleich stelle ich hier die für ein Volumen gefundenen Werthe der Contraction und der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure mit denen des Acetylens zusammen.[1]

	Contraction		Kohlensäure	
	Gefunden	für Acetylen berechnet	Gefunden	für Actylen berechnet
I.	1·53	1·50	2·27	2·00
II.	1·73	1·50	2·26	2·00
III.	1·57	1·50	2·18	2·00
IV.	1·57	1·50	2·19	2·00
V.	1·61	1·50	2·18	2·00

Sowohl die Silberverbindung, als auch die Kupferverbindung haben vollständig das Aussehen der entsprechenden Verbindungen des Acetylens, die Silberverbindung explodirt beim Erhitzen für sich oder beim Daraufschlagen mit einem Hammer.

Das aus der Silberverbindung abgeschiedene Gas hat den Geruch des Acetylen's und brennt, wie schon angeführt, mit hell leuchtender Flamme.

---

[1] Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die Analysen des untersuchten Gases für die bei der Verbrennung auftretende Contraction und Kohlensäure, grössere Werthe ergeben haben, als sie dem reinen Acetylen entsprechen würden. Wenngleich die Abweichungen der gefundenen Zahlen von den für Acatylen berechneten nicht übermässig gross sind, so müssen sie doch als viel zu gross für Versuchsfehler bei gasometrischen Operationen bezeichnet werden. Ich vermuthe, dass bei dem Process ausser dem Äthylen und Acetylen noch ein gasförmiger Kohlenwasserstoff von der Natur des Acetylens gebildet wird, welcher kohlenstoffreicher als dieses ist. Dieser Kohlenwasserstoff könnte ebenso wie das Acetylen, eine Silberverbindung geben, aus der er beim Zerlegen mit Salzsäure sich wieder abschiede.

Bei der Einwirkung von Quecksilberäthyl auf Jodoform entstehen somit folgende Körper:

1. Quecksilberäthyljodid,
2. Äthyljodid,
3. Äthylen,
4. Acetylen.

Dem gleichzeitigen Auftreten von Äthylen neben Acetylen liegen zwei Reactionen zu Grunde, welche in folgenden zwei Gleichungen zum Ausdruck gelangen:

I. $2CHJ_3 + 3Hg(C_2H_5)_2 = 3HgC_2H_5J + 3C_2H_5J + C_2H_2$

II. $2CHJ_3 + 4Hg(C_2H_5)_2 = 4HgC_2H_5J + 2C_2H_5J + 3C_2H_4$.

Aus den zwei angeführten Reactionen zwischen Jodiden der Kohlenwasserstoffe und Quecksilberdiäthyl ersieht man, dass die Reactionen bei Anwendung des Quecksilberdiäthyls immerhin viel glatter verlaufen, als bei Anwendung des Zinkäthyls.

Es sind auch schon mehrere Jodide der Äthyl- und Äthylenreihe in den Kreis dieser Untersuchung bezogen worden; die Resultate derselben sind noch nicht zum völligen Abschluss gelangt, wesshalb ich deren Mittheilung für später verschieben muss.

Untersuchungen über die Einwirkung von Zinnchlorür auf die Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Von **Oscar Freih. v. Dumreicher.**

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

Zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin sind bisher allgemein zwei Methoden in Anwendung gekommen, die eine von dem Entdecker des Hydroxylamins W. Lossen, [1] die andere von E. Ludwig und Th. Hein. [2] Lossen stellt, wie bekannt, Hydroxylamin durch Reduction des Salpetersäureäthyläthers mit Zinn und Salzsäure dar (statt des Salpetersäureäthyläthers kann auch freie Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz, z. B. Natriumnitrat verwendet werden), Ludwig und Hein lassen Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd einwirken. Nach beiden Methoden erhält man neben Hydroxylamin ziemlich viel Ammoniak, indem eine weitere Reduction des zuerst entstandenen Hydroxylamins erfolgt.

Bei der reducirenden Wirkung, welche eine Mischung von Zinn und Salzsäure ausübt, kommt zweierlei in Betracht, einmal der bei der Bildung des Zinnchlorürs auftretende Wasserstoff im Entstehungszustande, dann aber auch das fertige Zinnchlorür. Es war zu erwarten, dass man Reductionen mit Zinnchlorür besser werde beherrschen können, als mit Zinn und Salzsäure,[3]

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, Suppl. VI, pag. 220.

[2] Berichte der k. Akademie der Wissenschaften. LX., pag. 808.

[3] Limpricht (Bericht der deutschen chem. Gesellschaft, 11, 35) empfiehlt wegen des glatten Verlaufes der Reaction die organischen Nitroverbindungen (mit Zinnchlorür zu reduciren; nach seinen Angaben ist man im Stande, auf diese Weise die Nitrogruppen in einer organischen Verbindung quantitativ zu bestimmen.

so dass es beispielsweise möglich sein werde, bei Anwendung geeigneter Quantitäten von Zinnchlorür die Reduction der Salpetersäure nur bis zum Hydroxylamin zu führen und die Bildung grösserer Ammoniakmengen zu vermeiden.

Auf Anregung meines Lehrers Prof. E. Ludwig habe ich zunächst die Einwirkung von Zinnchlorür (bei Gegenwart freier Salzsäure) auf Salpetersäureäthyläther untersucht und nachdem sich dabei gezeigt hatte, dass die Reduction bei Anwendung dieses Reductionsmittels sehr glatt verläuft, so dass unter Einhaltung 'gewisser Concentrationsverhältnisse keine merkbare Menge von Ammoniak entsteht, wurde die Untersuchung auch auf andere Stickstoffsauerstoffverbindungen ausgedehnt. Den Inhalt der folgenden Mittheilung bilden demnach die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, ferner die Resultate der Dichtenbestimmung des Stickoxyduls, sowie der eudiometrischen Analyse dieses Gases, endlich die Beschreibung einer Modification zur Bestimmung der Salpetersäure nach Pugh.

I.

Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Stickoxydul.

Die Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, haben gelehrt, dass Stickoxydul weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. durch Zinnchlorür chemisch verändert wird, selbst wenn man die Zeit der Einwirkung auf mehrere Wochen ausdehnt. Dieses Resultat war übrigens nach dem bekannten indifferenten Verhalten des Stickoxyduls bei mässigen Temperaturen gegen andere kräftige Reductionsmittel zu erwarten. Bei allen meinen Versuchen wurde das Zinnchlorür in Lösung angewendet; als Lösungsmittel diente wässerige Salzsäure von ungefähr 40 Percent Salzsäuregehalt; die relativen Mengen von Zinnchlorür und Salzsäure waren so gewählt, dass die verwendete Salzsäure immer mehr Chlor repräsentirte, als zur Bildung von Zinntetrachlorid erforderlich war.

II.

Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd.

E. Ludwig und Th. Hein [1] haben nachgewiesen, dass Zinn und Salzsäure auf Stickoxyd in der Weise einwirken, dass durch Addition des nascirenden Wasserstoffes zum Stickoxyd Hydroxylamin gebildet wird:

$$NO + H_2 = NOH_3.$$

Analog verlauft der Process, wenn man statt einer Mischung von Zinn und Salzsäure eine Lösung des Zinnchlorürs in wässeriger Salzsäure anwendet.

Um zunächst zu erfahren, ob Zinnchlorür auf Stickoxyd überhaupt einwirkt, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Ich liess aus Eisenvitriol und Salpetersäure entwickeltes Stickoxyd von Eisenvitriollösung absorbiren, füllte mit der gesättigten dunklen Flüssigkeit einen kleinen Kolben nahezu bis zum Rande, fügte dann in den Hals einen Pfropf mit Gasleitungsrohr und erwärmte den Kolben allmälig, worauf die mittlere Portion des entweichenden reinen Stickoxydgases in einem graduirten Absorptionsrohre über Quecksilber aufgefangen wurde, in welches ich dann concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung einspritzte. Schon nach wenigen Minuten war eine Verminderung des Gasvolumens eingetreten, durch kräftiges Schütteln der mit einem Kautschukstöpsel verschlossenen Röhre konnte die Einwirkung so beschleunigt werden, dass nach ganz kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des Stickoxydgases verbraucht war. Das Stickoxydgas war nicht durch einfache Absorption von Seite der wässerigen Flüssigkeit verbraucht worden, sondern es war durch die Einwirkung des Zinnchlorürs in Hydroxylamin übergeführt worden gemäss der Reactionsgleichung:

$$2\,NO + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = 2\,NH_3O + 3\,SnCl_4.$$

Wurde die salzsaure Zinnchlorürlösung nach der Einwirkung auf das Stickoxyd mit Wasser verdünnt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit, so zeigte die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit, wenn man durch Kochen den Schwefel-

[1] L. c.

wasserstoff aus ihr vertrieben hatte, alle für eine Hydroxylaminlösung charakteristischen Reactionen.

Diesen Versuch habe ich im kleinen und grossen Massstabe oft wiederholt, dabei beobachtete ich folgende Erscheinung, für die ich keine Erklärung zu geben weiss.

Wenn eine bestimmte Menge des Stickoxydgases von der Zinnchlorürlösung verbraucht worden war, blieb der Process auf einmal stehen und das Gasvolumen verringerte sich nicht mehr, wiewohl noch sehr viel unverändertes Zinnchlorür vorhanden und nur ein kleiner Theil desselben in Tetrachlorid umgewandelt war. Wurde die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd bei 100° versucht, indem man die beide Körper enthaltende Absorptionsröhre in ein mit siedendem Wasser gefülltes Gefäss tauchte, so trat nach kurzer Zeit vollständige Umwandlung des Stickoxydes ein; das Gas war vollständig verschwunden, diesmal enthielt die Flüssigkeit aber kein Hydroxylamin mehr, sondern dieses war von dem überschüssigen Zinnchlorür bei der hohen Temperatur vollständig zu Ammoniak reducirt worden. Versuche, die mit reinem salzsauren Hydroxylamin angestellt wurden, haben ergeben, dass diese Verbindung in kurzer Zeit vollkommen in Salmiak verwandelt wird, wenn man sie mit einem grossen Überschusse von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung auf 100° erwärmt. Die Reduction des Hydroxylamins zu Ammoniak durch Zinnchlorür unter den angegebenen Bedingungen erfolgt nach der Gleichung:

$$NH_3O + SnCl_2 + 2\,HCl = NH_3 + H_2O + SnCl_4.$$

Lossen [1] hat schon angegeben, dass Hydroxylamin durch Zinn und Salzsäure, allerdings nur langsam, in der Wärme zu Ammoniak reducirt wird.

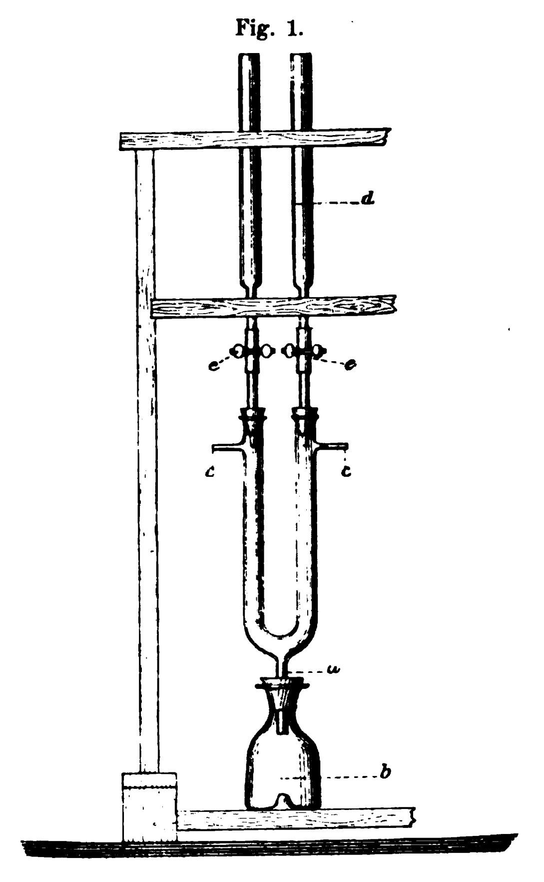
Nachdem festgestellt war, dass Zinnchlorür aus Stickoxyd Hydroxylamin erzeugt, wollte ich versuchen, ob sich diese Reaction nicht zur Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin verwenden lasse. Um günstige Bedingungen herbeizuführen, war es nöthig, die Zinnchlorürlösung in möglichst fein vertheiltem Zustande dem Stickoxyde darzubieten und den Gasstrom auf einem langen Wege mit der Zinnchlorürlösung in Berührung zu

---

[1] L. c.

bringen. Dies erreichte ich durch Anwendung eines Apparates. den Prof. Ludwig schon seit mehreren Jahren zur Darstellung von Hydroxylamin aus Stickoxyd, Zinn und Salzsäure benützt: die Einrichtung dieses Apparates ist aus der nebenstehenden Fig. 1 ersichtlich, welche ein Glied des ganzen Systems darstellt.

Fig. 1.



Eine U-förmige Röhre steckt mittelst einer am Buge angeschmolzenen Röhre *a* in dem den Hals der Flasche *b* verschliessenden Stöpsel. Nahe den Mündungen beider Schenkel trägt das U-Rohr je ein seitliches Ansatzröhrchen *c*. Die Mündungen der Schenkel enthalten durchbohrte Kautschukstöpsel, welche die Röhren *d* aufnehmen, die nach Art einer Quetschhahnbürette eingerichtet sind; diese Röhren werden von einem Holzgestell getragen; die Regulirung der aus ihnen in die U-förmigen Röhren fliessenden

Flüssigkeit geschieht durch Schraubenquetschhähne *e*. Der ganze Apparat besteht aus zehn bis zwölf solchen gleichen Theilen, die bei *c* durch Kautschukröhren miteinander verbunden sind.

Die U-Röhren wurden mit Glasperlen, die Tropfröhren mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung gefüllt, die Quetschhähne wurden so regulirt, dass ungefähr jede Secunde ein Tropfen herabfiel. Um die Flüssigkeit möglichst mit Hydroxylamin anzureichern, wurde die in den Flaschen *b* angelangte Lösung wieder in die Tropfröhren gegossen und dies fünf- bis zehnmal wiederholt.

Die Ausbeute an Hydroxylamin, welche bei den mit dem beschriebenen Apparate angestellten Versuchen erzielt wurde, ist gering, sie ist wesentlich kleiner als sie erzielt wird, wenn man in demselben Apparate Stickoxyd mit Zinn und Salzsäure behandelt, wobei man den Strom des Stickoxydgases so reguliren kann, dass derselbe vollkommen aufgebraucht wird und nicht eine Spur davon am Ende des Röhrensystems entweicht.

Meine Hoffnung, in der Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd eine ergiebige Methode der Hydroxylaminbereitung gefunden zu haben, wurde demnach nicht erfüllt.

Ein Versuch mit alkoholischer Zinnchlorürlösung, die mit Salzsäure versetzt war, hat zu keinem positiven Resultate geführt, auch scheint es nach diesbezüglichen Versuchen, dass verdünnte Lösungen von Zinnchlorür auf Stickoxyd gar nicht oder nur äusserst langsam einwirken.

Eine werthvolle Thatsache haben die Versuche über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Stickoxyd indessen doch ergeben, nämlich, dass Hydroxylamin, respective Stickoxyd in der Wärme durch einen grossen Überschuss von concentrirter Zinnchlorürlösung vollständig und leicht in Ammoniak umgewandelt wird.

III.

Die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpetrige Säure.

Mässig verdünnte Lösungen von salpetrigsauren Salzen, mit concentrirter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammengebracht, werden unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt; wendet man beide Lösungen in concentrirtem Zustande an, so ist die Reaction

ungemein heftig und man erhält ein Gemenge mehrerer gasförmiger Reactionsproducte. Bei stark verdünnten Lösungen verläuft die Reaction ohne bemerkenswerthe Temperaturerhöhung ziemlich glatt und es wird im Sinne folgender Gleichung Stickoxydul gebildet:

$$2\,NO_2H + 2\,SnCl_2 + 4\,ClH = N_2O + 2\,SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Dieses Auftreten des Stickoxyduls kann man sehr leicht demonstriren; mischt man nämlich in einem Reagenzrohre eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Natrium mit stark verdünnter salzsaurer Zinnchlorürlösung zusammen, so erfolgt unmittelbar darauf lebhafte Gasentwicklung; das entweichende Gas ist farblos und lässt sich durch die charakteristischen Reactionen als Stickoxydul erkennen. Wenn die Lösungen des Nitrits und des Zinnchlorürs nicht sehr verdünnt angewendet werden, so sieht man zu Anfang der Gasentwicklung rothbraune Dämpfe entweichen, deren Ursprung offenbar in der Zersetzung des Nitrits durch die Salzsäure zu suchen ist.

Selbstverständlich kann man diese Reaction zur Darstellung von reinem Stickoxydul verwenden, vorausgesetzt, dass ausser salpetriger Säure und Stickoxyd durch Nebenprocesse nicht etwa auch noch Stickstoff gebildet wird. Genaue Untersuchungen über die Natur des mit Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschenen Gases haben mich überzeugt, dass freier Stickstoff bei dieser Reaction nicht auftritt. Zu meinen ersten hieher gehörigen Versuchen verwendete ich käufliches Natriumnitrit, das ungefähr 50 Procent der reinen Verbindung enthielt, während der Rest der Hauptsache nach salpetersaures Salz war. Da ich beobachtet hatte, dass Zinnchlorür bei der Einwirkung auf salpetersaure Salze ebenso Hydroxylamin erzeugt, wie dies für die Einwirkung von Zinn und Salzsäure schon längst bekannt ist, da ferner V. Meyer[1] beobachtet hat, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich miteinander zu Stickoxydul und Wasser umsetzen ($NH_3O + NO_2H = N_2O + 2\,H_2O$), so konnte bei den beschriebenen Versuchen über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf salpeterhaltiges Kaliumnitrit das entwickelte Stickoxydul aus der

[1] Annal. Chem. Pharm. Bd. 175, pag. 141.

Wechselwirkung von salpetriger Säure und Hydroxylamin hervorgegangen sein. Um also sicherzustellen, dass die salpetrige Säure durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt werde, musste ich Versuche mit reinen Nitriten anstellen. Ich wählte zu diesen Versuchen Silbernitrit und Natriumnitrit, welches letztere aus der Silberverbindung durch Zersetzen mit Kochsalz dargestellt wurde. Die mit diesen reinen salpetrigsauren Verbindungen wiederholt ausgeführten Experimente haben übereinstimmend gelehrt, dass die salpetrige Säure, respective die salpetrigsauren Salze, durch Zinnchlorür in der Weise zerlegt werden, dass dabei als einzige Stickstoffverbindung Stickoxydul auftritt, und dass somit die im Eingange dieses Capitels aufgestellte Zersetzungsgleichung ihre volle Giltigkeit hat.

Um festzustellen, dass das bei diesem Process entwickelte, durch Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschene Gas reines Stickoxydulgas und namentlich nicht mit freiem Stickstoff gemengt sei, konnte man entweder den Absorptionscoëfficienten oder die Dichte dieses Gases bestimmen, oder endlich dessen eudiometrische Analyse vornehmen. Ich entschloss mich für die letztere, da sie mir als der einfachste und kürzeste Weg erschien, die über die Reinheit des Gases gestellte Frage zu beantworten.

Meines Wissens existirt über die Möglichkeit, Stickoxydul durch Verbrennung mit Wasserstoff im Eudiometer zu bestimmen, nur eine Angabe von Bunsen in dessen „Gasometrischen Methoden". In der zweiten Auflage, pag. 60, ist folgender Verbrennungsversuch des Stickoxyduls mit Wasserstoff angeführt:

Angewandtes Stickoxydul...	$28 \cdot 79 = a$
Nach Zusatz von H	$75 \cdot 98 = b$
Nach der Explosion........	$48 \cdot 50 = c$
Nach Zusatz von O	$64 \cdot 06 = d$
Nach der Explosion........	$34 \cdot 46 = e$

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

			$V = 1$ gesetzt:
$a = V$	$= 28 \cdot 97$	oder	$1 \cdot 000$
$(b-c) = V_c$	$= 27 \cdot 48$	„	$0 \cdot 948$
$c - \frac{2}{3}(d-e) = V$	$= 28 \cdot 77$	„	$0 \cdot 992.$

Daraus ergibt sich die nachstehende Volumzusammensetzung für das Gas:

Stickstoff .... 0·992
Sauerstoff.......... 0·470.

Die Abweichung der gefundenen von der theoretisch berechneten Zusammensetzung, welche in einem Volumen des Gases ein Volum Stickstoff und ein halbes Volum Sauerstoff fordert, ist zwar nicht sehr erheblich, aber doch grösser, als sie bei dergleichen eudiometrischen Bestimmungen zu sein pflegt. Der theoretischen Zusammensetzung nach müsste das Volumen des verbrannten Wasserstoffes sowohl, als das des ausgeschiedenen Stickstoffes dem Volumen des angewandten Gases gleich sein:

Der Versuch gibt:

Angewandtes Gas..... 28·97
Verbrauchter H....... 27·28
Ausgeschiedener N.... 28·77.

Diese Zahlen zeigen, dass die Verbrennung des Wasserstoffes auf Kosten des im Gase enthaltenen Sauerstoffes keine ganz vollständige war, dass mithin, um befriedigendere Resultate zu erhalten, der Wasserstoffzusatz bei der Verbrennung vermehrt werden muss.“

Ich habe zunächst, um mich zu überzeugen, ob es gelingt, auf eudiometrischem Wege brauchbare Resultate für das Stickoxydulgas zu gewinnen, Verbrennungen von reinem, aus salpetersaurem Ammoniak bereiteten Stickoxydul mit Wasserstoff im Eudiometer vorgenommen. Ich führe einige der dabei erhaltenen Resultate an.

I.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.[1]
Stickoxydulgas feucht	219·17	0·3013	21·6	57·297 = a
Nach Zugabe von H......	398·88	0·4831	22·2	170·88 = b
Nach der Verbrennung ...	319·57	0·405	22·2	113·81 = c

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$$a = V = 57{\cdot}297 \quad \text{oder} \quad 1{\cdot}0000$$

$$(b-c) = V_c = 57{\cdot}07 \quad „ \quad 0{\cdot}9960$$

[1] Reducirtes Volumen für 0° C. und 760 Mm. Druck.

II.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	216·20	0·3113	21·3	58·664 = a
Nach Zugabe von H......	399·17	0·4958	21·2	176·73 = b
Nach der Verbrennung....	320·57	0·4167	21·2	118·43 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$a = V = 58·664$ oder 1·0000

$(b-c) = V_c = 58·30$ „ 0·9938.

III.

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	171·06	0.2608	21·65	38·279 = a
Nach Zugabe von H	371·769	0·4586	22·3	150·750 = b
Nach der Verbrennung ...	316·07	0·4069	22·4	112 940 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$a = V = 38·279$ oder 1·0000

$(b-c) = V_c = 37·81$ „ 0·9879.

Da diese Versuchsresultate sich in genügender Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten Werthen befinden, so glaubte ich mich zu der Annahme berechtigt, dass man das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmen könne, und ich ging demnach daran, solche Bestimmungen mit dem durch Zinnchlorür aus salpetrigsaurem Salze dargestellten Gase vorzunehmen.

Das aus reinem salpetrigsaurem Natrium dargestellte Gas ergab folgende Resultate:

	Vol.	Druck	Temp. C.°	Reduc. Vol.
Stickoxydulgas feucht	268·6	0·346	22·35	80·92 = a
Nach Zugabe von H......	467·17	0·556	22·0	231·99 = b
Nach der Verbrennung....	369·27	0·4578	21·6	150·10 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$$a = V = 80 \cdot 92 \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 0000$$
$$b - c = V_c = 81 \cdot 89 \quad „ \quad 1.0118.$$

Die Analyse einer zweiten Gasprobe, welche aus käuflichem Kaliumnitrit erhalten war, ergab folgende Resultate.

	Vol.	Druck	Temp.	Reducirtes Vol.
Stickoxydulgas feucht	196·26	0·2752	21·6	46·563 = a
Nach Zugabe von H......	368·75	0·4496	21·5	146·50 = b
Nach der Verbrennung....	298·67	0·3664	21·75	99·299 = c.

Daraus ergeben sich folgende Rechnungselemente:

$V = 1$ gesetzt:

$$a = V = 46 \cdot 563 \quad \text{oder} \quad 1 \cdot 000$$
$$(b - c) = V_c = 47 \cdot 201 \quad „ \quad 1 \cdot 0136.$$

Ich habe auch eine Anzahl Bestimmungen des specifischen Gewichtes vom Stickoxydul ausgeführt, auf welche ich nun näher eingehen will. Veranlasst wurde ich dazu, weil eine einzige Angabe in der Literatur existirt, welche sich auf eine Dichtenbestimmung dieses Gases bezieht. Im ersten Bande der „Annales de Chimie et de Physique" vom Jahre 1816 theilt auf pag. 218 Gay-Lussac mit, dass Colin im „Laboratoire de l'École polytechnique" eine Bestimmung der Dichte des Stickoxyduls vorgenommen und die Zahl 1·5204 gefunden habe, während die Theorie 1·5209 verlange. Ausser dieser kurzen Angabe finden sich keinerlei Bemerkungen über die Art der Ausführung der betreffenden Experimente, ebenso keine Angaben über die Temperatur, bei der dieselben vorgenommen wurden. Ich stellte mir die Aufgabe, die Dichte des Stickoxyduls bei verschiedenen Temperaturen zu ermitteln, und bediente mich zur Lösung dieser Aufgabe im Wesentlichen des von Bunsen[1] angegebenen Verfahrens, an welchem ich einige kleine Modificationen anbrachte,

---

[1] Annalen der Chemie und Pharm., Bd. 141, p. 273.

welche sich einerseits auf den Thermostaten, anderseits auf den Verschluss der Gefässe beziehen, in denen die Gase gewogen werden.

Das zu den Versuchen nöthige Stickoxydulgas wurde aus reinem salpetersaurem Ammoniak bereitet, durch Wasser, Kalilauge und Eisenvitriollösung gewaschen, durch concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid getrocknet. Auf die Dichtung des Apparates, der begreiflicherweise aus vielen einzelnen untereinander verbundenen Theilen bestand, war die grösste Sorgfalt verwendet worden.

Bei den ersten Versuchen erhitzte ich das salpetersaure Ammoniak in einer Retorte, welche nur durch ein Drahtnetz von der Flamme des Gasbrenners getrennt war. Alle bei diesen Versuchen erhaltenen Zahlen für die Dichte des Gases bei gewöhnlicher Temperatur waren gegen alle Erwartung kleiner, als sie die Theorie verlangt, und da bei dem lang andauernden Gasstrome an eine Verunreinigung mit Luft nicht zu denken war, so konnte ich mich nur zu der Ansicht hinneigen, dass ein Theil des salpetersauren Ammoniaks durch Überhitzen an den Retortenwänden eine abnorme Zerlegung erfahren habe und dass dem untersuchten Gase freier Stickstoff beigemengt gewesen sei. Besser, aber noch immer nicht mit der Theorie genügend im Einklang, wurden die Resultate, als ich bei weiteren Versuchen die das salpetersaure Ammoniak enthaltende Retorte im Sandbad erhitzte.

Um den durch diese ungleichmässige Erhitzung in die Versuche eingeführten Fehler zu eliminiren, vertauschte ich das Sandbad mit einem Bad von Wood'schem Metall. Nunmehr hatte ich die Erhitzung des Ammoniumnitrats vollständig in der Hand. Die Zerlegung desselben erfolgte bei vorsichtiger Leitung des Erhitzens so, dass nicht die Spur von Nebelbildung in der Retorte wahrzunehmen war, und dass die geschmolzene Salzmasse während der ganzen Gasentwicklung wasserhell blieb; dies ist unbedingt erforderlich, wenn man reines Stickoxydulgas erzielen will.

Mit dem Verschluss der Gefässe, welche das zu wägende Gas aufnehmen sollen, hatte ich viele Anstände. Es gelang mir nicht, hier Kautschukschläuche zu erhalten, welche die Herstellung

von dicht schliessenden Bunsen'schen Verschlussstücken ermöglicht hätten. Alle Kautschukröhren, die ich mir verschaffen konnte, hatten innen eine feine Rinne, welche Undichtheit veranlasste.

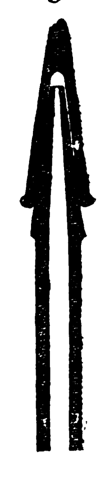
Um dieser Misère zu entgehen, wurde beschlossen, den Verschluss der Gefässe durch dicht aufgeschliffene Glaskappen zu bewerkstelligen. Diese sind von Geissler's Nachfolger in Bonn hergestellt und haben sich so vortrefflich bewährt, dass ich dieselben für solche Apparate sehr empfehlen kann.

Um einen sicheren Verschluss der Gefässe durch diese Glaskappen herbeizuführen, wurden diese vor jedem Versuche mit Vaselin dünn bestrichen.

Es ist selbstverständlich, dass die Gewichtsdifferenzen der Glaskappen durch gläserne Zusatzgewichte ausgeglichen waren, und dass die ganz geringen Differenzen, welche sich durch das jedesmalige Einschmieren mit Vaselin ergaben, vor jedem Versuche durch Wägen mit der Schwingungsmethode sorgfältig ermittelt wurden und dann in Rechnung kamen.

Von der Güte dieses Verschlusses habe ich mich durch viele Wägungen überzeugt, indem ich die Gefässe einerseits mit abgekühltem, anderseits mit erwärmtem Gas füllte, dann verschloss und von Zeit zu Zeit wog. Selbst nach mehreren Wochen war das Gewicht vollkommen unverändert geblieben.

Fig. 2.

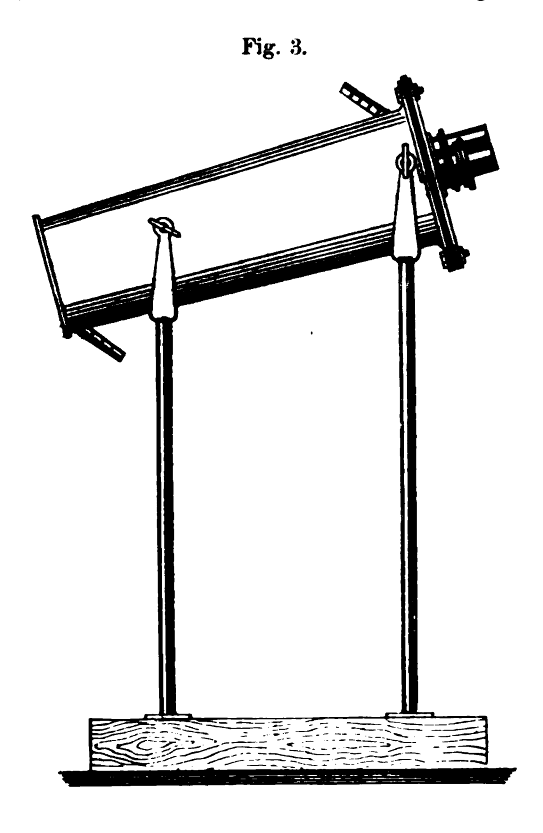


Die nebenstehende Figur erläutert diese Einrichtung.

Die Gefässe für Gas und Luft befanden sich während des Durchleitens in einem Apparate, der in seiner äusseren Form dem Thermostaten von Bunsen ähnlich ist. Constante Temperatur wird in diesem Apparate dadurch erzielt, dass der Raum zwischen dem innern und äussern Blechgefässe durch eine Flüssigkeit oder durch einen Dampf von bestimmter Temperatur während der ganzen Versuchsdauer durchströmt wird, zu welchem Zwecke an den beiden Enden des äusseren Gefässes kleine Röhrchen angelöthet sind.

Dieser von Prof. Ludwig im Jahre 1869 construirte Apparat hat sich im hiesigen Laboratorium seither vortrefflich bewährt. Aus den nebenstehenden Zeichnungen Fig. 3 und 4 wird die Einrichtung des Apparates ohne weitere Erklärung ersichtlich.

Fig. 3.

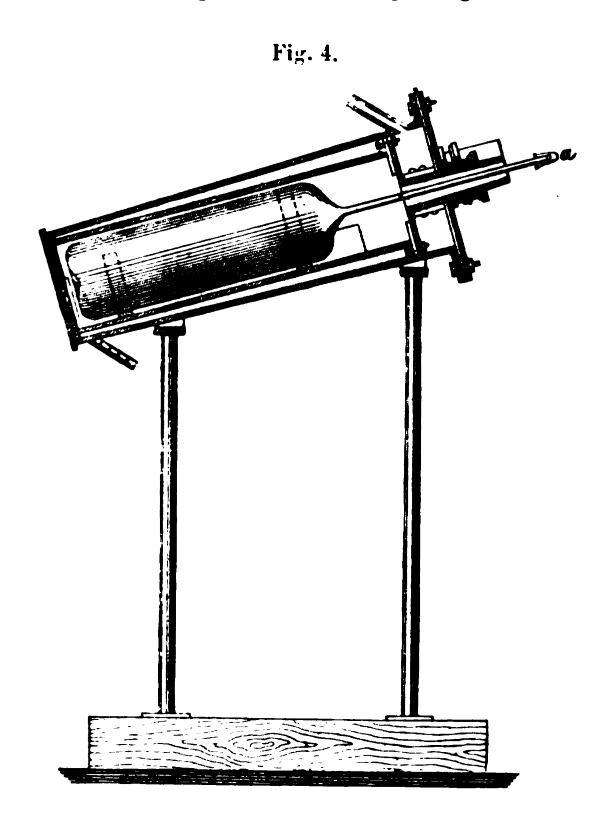


Es sei noch kurz erwähnt, dass die zu den Versuchen erforderliche atmosphärische Luft im Freien durch Ausfliessenlassen eines mit Wasser gefüllten grossen Gasometers angesammelt wurde und dass dieselbe eine Waschflasche mit concentrirter Kalilauge, dann ein Gefäss, das mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthielt, endlich eine mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte U-Röhre passirte, bevor sie in das Gefäss gelangte, in dem sie dann gewogen wurde.

Das Einleiten von Stickoxydul und Luft in die Glasgefässe geschah in der von Bunsen angegebenen Weise durch capillare

Glasröhrchen, die bis auf den Boden der Gefässe reichten; es wurde in allen Versuchen während drei Stunden Gas durch die Gefässe geleitet, um die in denselben befindliche Luft sicher vollständig zu verdrängen, zuletzt wurde der Gasstrom verlangsamt, damit das Gas die Temperatur der Umgebung annehmen könne.

Fig. 4.



Die Wägungen wurden genau nach Bunsen's Vorschrift, auf einer sehr guten Wage ausgeführt, welche der hiesige Mechaniker Herr A. Ruprecht angefertigt hat. Die für Luft und Stickoxydul bestimmten Gefässe habe ich in den verschiedenen Versuchen vertauscht, so dass in einem und demselben Gefässe das eine Mal Luft, das andere Mal Stickoxydul gewogen wurde.

Auf die Herstellung der Gefässe, welche nach dem Ausgleiche der Inhaltsdifferenzen durch Glasfäden 269·956 Kub.-Ctm. fassten, hatte ich alle nur mögliche Sorgfalt verwendet, dessgleichen war

das Auspumpen zweier Gefässe mit Hilfe einer Geissler'schen Quecksilberluftpumpe so weit getrieben worden, dass der zurückgebliebene Luftrest ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Resultate vernachlässigt werden konnte.

Die Dichtenbestimmungen wurden bei 10° C., bei 30° C., bei 50° C. und bei 100° C. ausgeführt und ergaben die folgenden Resultate:

Versuche bei nahezu 10° C.

Die Temperatur von nahe 10° C. konnte ich in meinem Apparate beliebig lang constant unterhalten, indem ich durch denselben einen ziemlich raschen Strom von dem Wasser der Wasserleitung des Laboratoriums fliessen liess. Ich erhielt in fünf bei dieser Temperatur angestellten Versuchen folgende Werthe:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·499834	0·327547	0·740	1·52599
II....	0·504542	0·330671	0·747	1·52666
III....	0·507278	0·332394	0·751	1·52613
IV....	0·505623	0·331165	0·748	1·52680
V....	0·501962	0·328863	0·743	1·52633.

Nach dem Mittel dieser Versuchsresultate ist die Dichte des Stickoxyduls bei 10° C. 1·52638.

Versuche bei 30° C.

In diesen Versuchen stellte ich mir die Temperatur von 30° C. dadurch her, dass ich aus einem grösseren Reservoir, welches Wasser enthielt, das auf diese Temperatur erwärmt wurde, während der ganzen Versuchsdauer Wasser durch den Apparat strömen liess. Gefunden wurde Folgendes:

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·47010	0·30824	0·746	1·52511
II....	0·468771	0·307323	0·744	1·52538.

Nach dem Mittel der beiden Versuchsresultate ist die Dichte des Stickoxyduls bei 30° C. 1·52524.

Versuche bei ungefähr 50° C.

Die Temperatur von 50° C. stellte ich mir in dem Apparate bei diesen Versuchen in analoger Weise her, wie bei den Versuchen bei 30° C.[1]

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·440209	0·288793	0·739	1·52430
II....	0·445027	0·291875	0·748	1·52475

Diesen beiden Versuchen zufolge ist die Dichte des Stickoxyduls bei 50° C. 1·52452.

Versuche bei 100° C.

In diesen Versuchen durchströmte den Apparat ein ziemlich lebhafter Dampfstrom. Den dafür nöthigen Wasserdampf erzeugte ich mir in einem kleinen, kupfernen, transportablen Dampfkessel, der mittelst eines grossen Gasbrenners geheizt wird. Um die Abkühlung des Apparates möglichst zu vermeiden, hatte ich denselben bei diesen, sowie auch schon bei früheren Versuchen mit einer mehrfachen Lage von Flanell umgeben, welche durch Umwickeln mit schmalen Flanellbinden hergestellt und mit Schnur festgebunden war. Ich konnte bei dieser Anordnung je nach der Geschwindigkeit des Dampfstromes, die ich anwandte, während der ganzen Versuchsdauer eine Temperatur von sehr nahe 100° oder 101° C. erzielen.[2]

	Gewicht des Stickoxyduls	Gewicht der Luft	Barometerstand	Gefundene Dichte des Stickoxyduls
I....	0·382777	0.251368	0·746	1·52277
II....	0·385393	0·253042	0·753	1·52307
III....	0·383465	0.251630	0·749	1·52392
IV....	0·382944	0·251314	0·748	1·52375.

[1] Bei diesen Versuchen gelang es mir nicht vollständig, im Apparate die Temperatur genau auf 50° C. zu bringen, sie betrug im Versuche I constant 48° C., im Versuche II 49·5° C. Diese Abweichungen sind übrigens ohne Belang.

[2] Die Temperatur war im Apparate bei Versuch I 100·1° C., bei Versuch II 100° C., bei Versuch III 100·2° C., bei Versuch IV 100·2° C.

Das Mittel dieser vier Versuchsresultate ergibt als Dichte des Stickoxyduls bei 100° C. 1·52336.

Aus allen soeben angeführten Dichtenbestimmungen des Stickoxydulgases haben sich demnach folgende Mittelwerthe ergeben:

Dichte bei 10° C.	1·52638
„ „ 30 „	1·52524
„ „ 50 „	1·52452
„ „ 100 „	1·52336.

Die theoretische Dichte des Stickoxyduls (bezogen auf Luft = 1) ist 1·52327. Diese Zahl ergibt sich, indem man das Moleculargewicht des Stickoxyduls, 44·088 ($N_2 = 28·088$; $O = 16$[1]) durch 28·943 dividirt.

Meine Untersuchungen haben demnach ergeben, dass das Stickoxydul erst bei Temperaturen, die sehr weit von seinem Condensationspunkte liegen, beim Experimente die theoretische Dichte gibt, während die Dichte bei niederen Temperaturen etwas grösser ist. Die Abweichung der bei 100° gefundenen Zahl von der theoretischen ist so unbedeutend, dass sie als in die Grenzen der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallend angesehen werden darf.

Ich muss noch ganz besonders betonen, dass es nur durch Anwendung der grössten Sorgfalt gelingt, aus dem salpetersauren Ammoniak wirklich reines Stickoxydulgas zu erhalten. Zahlreiche Dichtebestimmungen von Stickoxydulgas, welches nicht mit der erforderlichen Sorgfalt bereitet war, haben mir viel zu kleine Werthe ergeben und ich habe erst im Verlaufe der Arbeit nach vielen mühevollen Versuchen den Process der Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks so beherrschen gelernt, dass die Zersetzung glatt in dem gewünschten Sinne ohne Bildung von Nebenproducten vor sich geht.

Bei einer Reihe von Bestimmungen, für welche das Stickoxydulgas aus reinem salpetersaurem Ammoniak dargestellt war, wobei jedoch durch Überhitzung im kleinen Massstabe ein Neben-

---

[1] Siehe: Gmelin-Kraut Handbuch, VI. Auflage, I. Band, p. 37.

process vor sich ging, der freien Stickstoff lieferte, erhielt ich die folgenden Zahlen:

Bei 10° C..... 1·5205
„ 20° „ .... 1·5219
„ 18° „ .... 1·5229
„ 21° „ .... 1·5210
„ 17·5° C... 1·5203.

Diese Zahlen beweisen, dass dem untersuchten Gas Stickstoff beigemengt war. Denn alle anderen Zersetzungsproducte, die aus dem salpetersauren Ammoniak bei unregelmässiger Zerlegung entstehen können, waren durch dieselbe Reinigungsmethode, die schon früher beschrieben ist, entfernt worden. Man kann sich durch Rechnung leicht davon überzeugen, dass schon eine geringe Beimischung des Stickstoffes zum Stickoxydul die Werthe für die Dichte des letzteren ganz merklich herabdrückt.

Nach meinen Erfahrungen erhält man das Stickoxydul ganz rein, wenn man ganz reines, aus chemisch reiner Salpetersäure und reinem Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak dargestelltes Ammoniumnitrat in einer Retorte mittelst eines Metallbades erhitzt und die Temperatur genau so regulirt, dass eben nur eine mässige Gasentwicklung aus der geschmolzenen Salzmasse stattfindet; die letztere erscheint dann absolut farblos und wasserklar und über derselben sieht man nicht die Spur eines Nebels, sondern nur farbloses, vollkommen durchsichtiges Gas. Wird die Temperatur des Metallbades zu hoch gehalten, so tritt stürmische Gasentwicklung ein, man beobachtet dann in der Regel eine deutliche Gelbfärbung der geschmolzenen Salzmasse, über welcher dann im Retortenbauche, ja selbst im Retortenhalse mehr oder weniger dichte Nebel sich befinden. Stickoxydulgas, welches unter diesen störenden Einflüssen bereitet wird, enthält Stickstoff und gibt, wie die mitgetheilten Zahlen zeigen, bei Dichtebestimmungen zu geringe Werthe.

Für die Darstellung ganz reinen, trockenen Stickoxyduls empfiehlt es sich noch, das Gas, wie es aus der Retorte kommt, durch Waschen mit Wasser, Kalilauge, Eisenvitriollösung und Trocknen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu reinigen, wie dies schon früher auseinandergesetzt wurde.

Ich möchte auf Grund meiner Erfahrungen noch auf das eindringlichste auf die erörterten Schwierigkeiten aufmerksam machen, die sich der Darstellung von reinem Stickoxydul entgegenstellen und der Meinung Ausdruck geben, dass bei manchen früheren Untersuchungen über Stickoxydul ein Gas verwendet wurde, das freien Stickstoff enthielt.

IV.

Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure.

Die hieher gehörigen Versuche umfassen die freie Salpetersäure, das salpetersaure Kalium und den Salpetersäureäthyläther. Durch Lossen und Andere ist schon lange bekannt geworden, dass aus diesen Verbindungen bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure Hydroxylamin und in zweiter Linie Ammoniak gebildet wird. Da das Zinnchlorür auf Stickoxyd analog einer Mischung von Zinn und Salzsäure wirkt, so war von vorneherein zu erwarten, dass es auch auf Salpetersäure, deren Salze und Ester in gleichem Sinne wirken werde, und man konnte annehmen, dass diese Wirkung unter geeigneten Bedingungen ziemlich glatt verlaufen würde.

Die Versuche, welche mannigfaltig variirt wurden bezüglich des relativen Verhältnisses beider Reagentien, bezüglich der Concentration und der Temperatur, haben stets zwei Reactionsproducte, nämlich Hydroxylamin und Ammoniak, geliefert. Es wollte mir nicht gelingen, die Reaction beim Hydroxylamin zum Stillstande zu bringen, und da, wie schon angegeben wurde, Hydroxylamin-Chlorhydrat durch einen grossen Überschuss concentrirter Zinnchlorürlösung in der Wärme leicht und vollständig in Salmiak verwandelt wird, so ist anzunehmen, dass zuerst aus der Salpetersäure Hydroxylamin und aus diesem erst Ammoniak entsteht, wie dies aus den beiden folgenden Reactionsgleichungen ersichtlich wird:

$$\text{I. } NO_3H + 3SnCl_2 + 6ClH = NH_3O + 2H_2O + 3SnCl_4$$
$$\text{II. } NH_3O + SnCl_2 + 2ClH = NH_3 + H_2O + SnCl_4$$

Concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1·400 und concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung in dem Verhältniss mit-

einander gemischt, wie es Gleichung I erfordert, wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam aufeinander ein. Erst nach zwei bis drei Tagen sind in der Flüssigkeit erhebliche Mengen von Hydroxylamin nachzuweisen; dessen Menge nimmt dann noch einige Zeit zu, verringert sich aber darauf allmälig, bis schliesslich nichts mehr davon vorhanden ist, worauf man aber einen grossen Ammoniakgehalt constatiren kann. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Salpetersäure im Überschusse zur Anwendung kommt. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass das aus der Salpetersäure entstandene Hydroxylamin sofort, wenn auch nur langsam, von dem Zinnchlorür weiter verändert wird. Wenn man diese eben beschriebenen Versuche in der Wärme ausführt, so beginnt bei ungefähr 80° C. lebhafte Reaction, die Flüssigkeit wird hellgelb, dann dunkelgelb und sie enthält anfangs leicht nachweisbare Mengen von Hydroxylamin, am Ende der Reaction jedoch nur mehr Ammoniak.

Verdünnte Lösungen von Zinnchlorür und verdünnte Salpetersäure wirken weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme energisch auf einander ein; erst nach sehr langer Zeit (nach Wochen, wenn bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wird) enthält die Flüssigkeit etwas Hydroxylamin. In einem Versuche wurden auf 45 Grm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·400 321 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür, 300 Grm. Salzsäure vom spec. Gew. 1·196 und 500 CC. 90procentigen Alkohols gemengt, und diese Mischung auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückflusskühler erwärmt. Nach mehrstündigem Erwärmen hatte spärliche Reaction stattgefunden, und die Flüssigkeit enthielt demgemäss kleine Mengen von Hydroxylamin.

Es wurde nunmehr der Rückflusskühler entfernt, und die Erwärmung fortgesetzt. In dem Masse als der Alkohol verdampfte und die Flüssigkeit concentrirter wurde, konnte man beobachten, dass auch die Reaction heftiger wurde und der Gehalt der Flüssigkeit an Hydroxylamin sich steigerte. Plötzlich wurde die Reaction so heftig, dass der Kolben vom Wasserbade entfernt werden musste, das Sieden der Flüssigkeit dauerte noch einige Zeit fort und als es aufgehört hatte, enthielt die Flüssigkeit nur mehr Spuren von Hydroxylamin, dagegen reichlich Ammoniak.

Versuche mit salpetersaurem Kalium, welche, denen mit Salpetersäure entsprechend, ausgeführt wurden, haben im Wesentlichen auch dieselben Resultate ergeben.

Ich kann demnach den gewonnenen Erfahrungen zufolge nur aussagen, dass die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure und deren Salze keine Methode abgibt zur vortheilhaften Darstellung grösserer Mengen von Hydroxylamin. Unter diesen Umständen hatte ich keine grosse Hoffnung, bei der Anwendung von Salpetersäureäthyläther eine viel bessere Methode zur Darstellung des Hydroxylamins zu finden, allein die Versuche, welche ich mit dieser Verbindung anstellte, haben mich eines Andern belehrt. Unter geeigneten Bedingungen zerlegen sich Salpetersäureäthyläther, Zinnchlorür und Salzsäure glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$NO_3C_2H_5 + 3SnCl_2 + 6ClH = NH_3O + C_2H_6O + H_2O + 3SnCl_4$$

Salpetersäureäthyläther und concentrirte salzsaure Zinnchlorürlösung wurden in einem Kolben in dem durch die eben besprochene Gleichung geforderten Verhältniss zusammengebracht. Die beiden Flüssigkeiten schichteten sich selbstverständlich übereinander und erst nach einigen Tagen konnte man eine Änderung in dem Volumen beider Flüssigkeiten und auch die Gegenwart von Hydroxylamin in der wässerigen Flüssigkeit wahrnehmen. Die Reaction setzte sich dann rasch fort, und eines Tages enthielt der Kolben nur mehr eine einheitliche Flüssigkeit, aus welcher ungefähr 70 Procent der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin gewonnen wurden.

Ammoniak war bei diesem Versuche nur in geringer Menge gebildet worden. Das Ergebniss des Versuches muss im Hinblick auf die Hydroxylaminbildung als ein sehr günstiges bezeichnet werden, besonders wenn man bedenkt, dass die Flüchtigkeit des Esters und das massenhaft abzuscheidende Schwefelzinn beträchtliche Verluste mit sich bringen.

Um eine innigere Berührung des Salpetersäureäthyläthers mit dem Zinnchlorür zu ermöglichen, wurden weitere Versuche in der Art angestellt, dass man der Mischung des Esters mit Zinnchlorür und Salzsäure soviel Alkohol zusetzte, bis eine homogene Lösung entstand. In der Kälte vollzog sich die Reaction innerhalb

der Flüssigkeit offenbar wegen der starken Verdünnung nur langsam. In der Wärme verlief sie viel schneller. Man konnte den Gang der Operation dadurch beurtheilen, dass man beobachtete, wie ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit sich gegen Schwefelwasserstoff verhielt. Das Ende der Reaction war eingetreten, wenn Schwefelwasserstoff nur gelbes Schwefelzinn fällte. Das Ergebniss dieser Versuche war ein überraschend günstiges, indem in denselhen erstens nicht mehr als Spuren von Ammoniak gebildet waren, und zweitens bis 90 Procent der Hydroxylaminmenge gewonnen wurden, welche der Rechnung zufolge aus der Menge des verwendeten Salpetersäureäthyläthers entstehen mussten. Die weingeistige Flüssigkeit ergab nach Abdestilliren des Weingeistes, Verdünnen des Destillationsrückstandes mit Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Filtriren, ein farbloses Filtrat, welches nach dem Eindampfen eine in heissem Alkohol vollkommen lösliche Salzmasse hinterliess, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol vollkommen farbloses und chemisch reines salzsaures Hydroxylamin liefert, wie die folgende Analyse zeigt:

I. 0·4818 Grm. Substanz gaben 0·9467 Grm. Chlorsilber und 0·0365 Grm. metallisches Silber.

II. 0·4344 Grm. Substanz gaben 78·5 CCm. Stickstoff bei 23·1° C. und 749 Mm. Barometerstand. [1]

Berechnet für NH_3O, HCl	Gefunden:
N.....20·14	20·05 Procent
Cl.... 51·08	51·10 „

[1] Die Bestimmung des Stickstoffes wurde nach einem Verfahren vorgenommen, welches Prof. Ludwig für die Bestimmung des Gesammtstickstoffs im Harn ausgebildet hat und das im hiesigen Laboratorium seit mehr als drei Jahren zu Hunderten von solchen Stickstoffbestimmungen mit Vortheil benützt wurde. Dieses Verfahren ist in einem am 16. April dieses Jahres in der Sitzung der k. k. Gesellschaft der Ärzte in Wien, von Prof. Ludwig gehaltenen Vortrage mitgetheilt worden. Ein Auszug dieses Vortrages ist in den „Wiener Medizinischen Blättern", Jahrgang 1880, pag. 450 veröffentlicht. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass in einem an beiden Enden offenen Rohre verbrannt wird. Die in einem Schiffchen abgewogene Substanz kommt zwischen eine lange Schichte von grobkörnigem

Die gute Ausbeute von Hydroxylamin und die leichte Reindarstellung desselben durch Reduction des Salpetersäureesters mit Zinnchlorür in weingeistiger Lösung lassen diese Methode als eine sehr zweckmässige für die Darstellung des Hydroxylamins erscheinen. Lästig ist nur dabei die Entfernung der grossen Zinnmassen durch Schwefelwasserstoff und das nothwendige gute Auswaschen des Zinnsulfids. Ob man bei der von Bertoni [1] empfohlenen Ausfällung des Zinns durch Bleicarbonat wesentlich einfacher arbeitet und günstigere Resultate erzielt, kann ich nicht entscheiden, denn ich hatte meine Versuche über Hydroxylaminbildung schon abgeschlossen, als mir die betreffende Mittheilung zu Gesicht kam.

V.

Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure.

Als ich meine Studien über die Einwirkung des Zinnchlorürs auf Salpetersäure und Nitrate beendet hatte, und somit wusste, dass die Salpetersäure in Hydroxylamin und schliesslich, besonders bei Anwendung von Wärme und einem Überschuss des Reductionsmittels, leicht in Ammoniak übergeführt wird, wobei ich niemals das Auftreten einer gasförmigen Stickstoffverbindung, noch freien Stickstoffs beobachtet hatte, [2] schien es mir der Mühe

---

Kupferoxyd und einer oxydirten Kupferdrahtspirale zu liegen. Das der letzteren entsprechende Ende ist durch einen Kork mit Bohrung verschlossen, welcher ein Rohr trägt, das mit kohlensaurem Mangan gefüllt ist. Nahe dem zweiten Ende enthält das Verbrennungsrohr eine frisch reducirte Kupferdrahtspirale, darauf eine oxydirte Kupferdrahtspirale und die Mündung des Rohres steht hier durch einen durchbohrten Kautschukpfropf mit dem zur Aufsammlung des Stickstoffs dienenden Apparate in Verbindung, der im 13. Bd. der Ber. d. deutschen chem. Gesellsch., pag. 883 beschrieben ist. Die Ausführung der Stickstoffbestimmung bei dieser Anordnung ergibt sich von selbst.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XIII. pag. 206.

[2] Gay-Lussac gibt an, dass man eine gleichmässige Entwicklung von Stickoxydul erhält, wenn man in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure Salpeterkrystalle einträgt. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorg. Chemie, VI. Aufl., I. Bd., 2. Abth., pag. 448, Ann. Chim. Phys. (3) 23, 229. Dieses abweichende Resultat ist durch die verschiedenen Versuchsbedingungen genugsam erklärt.

werth, zu untersuchen, ob diese Reaction sich zu einer Methode für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure verwenden lasse. Bei näherer Einsicht in die Literatur fand ich, dass schon im Jahre 1859 von E. Pugh [1] diese Reaction zur Bestimmung der Salpetersäure benützt wurde. Er nahm die Reduction der Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 170° C. vor und bestimmte entweder die Menge des verbrauchten Zinnchlorürs oder des entstandenen Ammoniaks. Diese Methode ist, wie es scheint, nicht allgemein bekannt geworden, vielleicht hat dazu ihre umständliche Ausführung Manches beigetragen. In der That, sollte die Methode brauchbar und allgemein anwendbar werden, so musste man die Reduction im zugeschmolzenen Glasrohre vermeiden, und Bedingungen ausmitteln, unter denen die Reduction der Salpetersäure bei Temperaturen erfolgt, welche den Siedepunkt des Wassers nicht überschreiten. Aus den nun folgenden Mittheilungen wird es ersichtlich werden, dass ich im Verlaufe meiner Versuche dahin gelangte, die Bestimmung der Salpetersäure auf dem Wege der Reduction durch Zinnchlorür zu einer leicht ausführbaren Operation zu gestalten. Das Princip der Methode besteht in der Reduction durch überschüssiges Zinnchlorür in salzsaurer Lösung bei der Temperatur des Wasserbades (wobei die Flüssigkeit möglichst concentrirt werden muss) und in der Bestimmung des bei der Reduction gebildeten Ammoniaks, welches durch Destillation mit Alkali ausgetrieben und dann in bekannter Weise durch Titriren mit einer Säure von bestimmter Concentration oder in Form von Ammoniumplatinchlorid, resp. metallischem Platin bestimmt wird; nach dem Vorschlage von Mohr kann man auch das Ammoniak in Salzsäure auffangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertreiben und in dem zurückbleibenden vollkommen trockenen Salmiak das Chlor nach irgend einer der gebräuchlichen Methoden bestimmen.

Die relativen Verhältnisse, nach denen Salpetersäure, resp. deren Salze, Zinnchlorür und Salzsäure aufeinander wirken, ergeben sich aus den beiden Gleichungen:

$$\text{I. } KNO_3 + HCl = HNO_3 + KCl$$

$$\text{II. } HNO_3 + 4SnCl_2 + 9ClH = NH_4Cl + 4SnCl_4 + 3H_2O$$

[1] Jahresber. f. Chem. 1859, pag. 672.

die man in die eine Gleichung zusammenziehen kann:

$$KNO_3 + 4SnCl_2 + 10HCl = ClK + ClNH_4 + 4SnCl_4 + 3H_2O$$

Auf ein Molekül Salpetersäure, resp. salpetersauren Kaliums werden demnach zur vollständigen Reduction vier Atome Zinn in der Form des Chlorürs und 10 Moleküle Chlorwasserstoff erforderlich; man wird wegen der leichten Oxydirbarkeit des Zinnchlorürs selbstverständlich von vorneherein daran denken müssen, einen Überschuss desselben anzuwenden; die Erfahrung hat gelehrt, dass ein bedeutender Überschuss von Zinnchlorür erforderlich ist, wenn die Reduction der Salpetersäure leicht und vollständig von statten gehen soll.

Um die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Reduction der Salpetersäure so erfolgt, dass man daraus eine brauchbare Methode zu ihrer quantitativen Bestimmung ausbilden kann, habe ich mir vor Allem durch oftmaliges Umkrystallisiren vollkommen reines Kaliumnitrat bereitet, ferner aus granulirtem Zinn, das mit destillirtem Wasser gut gewaschen war, in reiner, rauchender Salzsäure unter Zusatz einer Spur von Platinchlorid eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt an Zinn und freier Salzsäure dargestellt; diese Lösung wurde in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe, geschützt vor der ammoniakhaltigen Luft des Laboratoriums aufbewahrt. [1]

Die Versuche stellte ich dann in folgender Weise an. Eine gewogene Menge von trockenem Kaliumnitrat wurde in Wasser gelöst, dieser Lösung hierauf eine gemessene Menge der salzsauren Zinnchlorürlösung zugesetzt, die ganze Flüssigkeit während einer Stunde in gelindem Sieden erhalten, dann eingedampft und mit dem Rückstande die Ammoniakbestimmung ausgeführt.

Bei den ersten Versuchen, die ich anstellte, erhielt ich stets zu wenig Ammoniak, in vielen derselben statt 100 nur 92—94 Proc.; indem ich aber nacheinander die Mengen des Zinnchlorürs auf eine gegebene Menge Salpeter vergrösserte, die Dauer der Ein-

[1] Die Zinnchlorürlösung war aus 50 Grm. Zinn und 180 Cc. rauchender Salzsäure dargestellt, sie enthielt demnach in jedem Ccm. ungefähr 0·26 Grm. Zinn und etwas mehr als soviel Salzsäure, als zur Überführung in Tetrachlorid nöthig war.

wirkung verlängerte und die Flüssigkeit möglichst stark concentrirte, gelangte ich schliesslich doch zum Ziele, wie die folgenden Beleganalysen zeigen.

I. Versuchsreihe.

Das aus der Salpetersäure gewonnene Ammoniak wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen, der Salmiak in Ammoniumplatinchlorid, und dieses durch Glühen in Platin übergeführt.

1. Analyse:

0·5213 Grm. Kaliumnitrat wurden durch 35 CCm. der salzsauren Zinnchlorürlösung reducirt; es wurden erhalten 0·509 Grm. Platin, welche entsprechen 0·5208 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·90 Procent.

2. Analyse:

0·5281 Grm. Kaliumnitrat auf dieselbe Weise wie in 1. behandelt, gaben 0·5153 Grm. Platin, entsprechend 0·5273 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·96 Procent.

3. Analyse:

0·4944 Grm. Kaliumnitrat, wie in 1. behandelt; gaben 0·4800 Grm. Platin, entsprechend 0·4912 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·35 Procent.

4. Analyse:

1·0307 Grm. Kaliumnitrat, durch 70 CC. salzsaurer Zinnchlorürlösung reducirt, gaben 0·9970 Grm. Platin, entsprechend 1·0202 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	98·98 Procent.

II. Versuchsreihe.

Das bei der Reduction entstandene Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen, die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade vertrieben, der zurückbleibende Salmiak in Wasser gelöst, das Chlor mit salpetersaurem Silber ausgefällt und als Chlorsilber gewogen.

1. Analyse:

0·511 Grm. Kalisalpeter gaben 0·6994 Grm. Chlorsilber und 0·0211 Grm. metallisches Silber, entsprechend 0·5135 Grm. Salpeter.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100·49 Procent.

2. Analyse:

0·6047 Grm. Kalisalpeter gaben 0·8431 Grm. Chlorsilber und 0·0097 Grm. metallisches Silber, entsprechend 0·6031 Grm. Salpeter.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	99·74 Procent.

III. Versuchsreihe.

Die Ammoniakdämpfe wurden in einer gemessenen Menge von Schwefelsäure, deren Gehalt bekannt war, aufgefangen und durch Zurücktitriren mit Kalilauge die verbrauchte Schwefelsäure bestimmt. Die zu den Versuchen verwendete Schwefelsäure war vorher genau auf ihren Gehalt geprüft worden; zwei gewichtsanalytische Bestimmungen haben ergeben, dass 1 CCm. dieser Schwefelsäure 0·2162 CCm. Normalsäure entspricht. Die zum Zurücktitriren des Säureüberschusses verwendete Kalilauge war so concentrirt, dass 10 CCm. meiner Säure (im Mittel von drei Versuchen) 8·69 CCm. der Lauge neutralisirten, 1 CCm. dieser Lauge entsprach demnach 0·2488 CCm. Normallauge.

1. Analyse:

1·0095 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·69 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0197 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	101·01 Procent.

2. Analyse:

1·016 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·92 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0247 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100.85 Procent.

3. Analyse:

0·5257 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 24·35 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·5318 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	101·16 Procent.

4. Analyse:

0·5336 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 24·69 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·5392 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	101·05 Procent.

5. Analyse:

1·0038 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 46·1 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 1·0068 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100·29 Procent.

6. Analyse:

0·7533 Grm. Kaliumnitrat verbrauchten 34·67 CCm. Schwefelsäure, entsprechend 0·7572 Grm. Kaliumnitrat.

Angewendet:	Gefunden:
100·00	100·51 Procent.

Die Resultate, welche die Methode liefert, lassen demnach, wie man sieht, in Bezug auf Genauigkeit nicht viel zu wünschen übrig.

Ich will nun noch Einiges über das Detail der Ausführung angeben, welches streng einzuhalten ist, damit man genaue Resultate erziele. Auf je ein Gramm der zu erwartenden Salpetersäure wird eine Auflösung von 16 Grm. granulirten Zinns in 60 Grm. 40procentiger Salzsäure vorbereitet. Die salpetersaure Verbindung wird in möglichst wenig Wasser gelöst, mit der Zinnchlorürlösung in einem Kölbchen eine Stunde lang in gelindem Sieden erhalten und sodann der Kolbeninhalt in eine Porzellanschale gespült, in welcher er auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer Krystallhaut abgedampft wird, worauf man die Schale zweckmässig noch ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade verweilen lässt. Inzwischen ist in dem Ammoniakbestimmungsapparat die erforderliche Menge Lauge ausgekocht worden. Man spült nun den Schaleninhalt zur Lauge in die Retorte und destillirt das Ammoniak ab, wobei man sich zweckmässig der von Rüdorff angegebenen Verbesserung bedient, nämlich des Durchleitens eines Wasserdampfstromes durch die ammoniakhaltige Flüssigkeit. Alles auf die quantitative Bestimmung des abgeschiedenen Ammoniaks Bezügliche ist bekannt.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen, die ich im Vorausgegangenen beschrieben habe, lassen sich kurz in folgender Weise zusammenfassen:

1. Stickoxydul wird durch Zinnchlorür nicht reducirt.
2. Stickoxyd, sowie Salpetersäure werden durch Zinnchlorür zu Hydroxylamin und weiter zu Ammoniak reducirt. Eine weingeistige Lösung von Salpetersäureäthyläther wird unter Abspaltung von Alkohol glatt zu Hydroxylamin reducirt.

   Die Einwirkung von Zinnchlorür auf Salpetersäure erfolgt unter Einhaltung gewisser Bedingungen so glatt,

dass man dieselbe zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwenden kann.

3. Salpetrige Säure wird durch Zinnchlorür zu Stickoxydul reducirt.
4. Das Stickoxydul zeigt erst bei 100° C. die Dichte, welche die Theorie fordert, bei niedereren Temperaturen kommt ihm eine etwas grössere Dichte zu.
5. Stickoxydul verbrennt mit Wasserstoff im Eudiometer glatt nach der Gleichung

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O,$$

und es kann daher das Stickoxydul auf eudiometrischem Wege bestimmt werden.

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. 80 kr. = 5 RMk. 60 Pfg.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung, ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTE

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. BAND. III. HEFT.

Jahrgang 1880. — October.

(Mit 2 Tafeln und 11 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1881.

INHALT

des 3. Heftes October 1880 des LXXXII. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 RMk. 20 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

AISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. Band. III. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

nthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.



XX. SITZUNG VOM 7. OCTOBER 1880.

Der Vicepräsident der Akademie Herr Hofrath Freiherr v. Burg führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei ihrem Wiederzusammentritte nach den akademischen Ferien.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 5. August erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes Herrn Hofrathes Dr. Ferdinand Ritter v. Hebra in Wien.

Die Mitglieder geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Der Secretär legt folgende Dankschreiben vor:

Von Herrn Regierungsrath Prof. Dr. E. Mach in Prag für seine Wahl zum wirklichen Mitgliede und von den Herren Prof. Dr. Ferdinand Freiherr v. Richthofen in Bonn und Prof. Adolphe Wurtz in Paris für ihre Wahl zu correspondirenden Mitgliedern der kaiserlichen Akademie im Auslande.

Von den Herren Dr. Ernst Hartwig in Strassburg und Alois Palisa in Wien für die ihnen aus Anlass der Entdeckung teleskopischer Kometen von der Akademie zuerkannten goldenen Preismedaillen.

Ferner von dem c. M. Herrn Prof. Dr. Sigmund Exner für den ihm zur Herausgabe seines Werkes: „Über die Localisation der Functionen in der Grosshirnrinde des Menschen“ bewilligten Kostenbeitrag, und von Herrn Prof. Dr. Franz Toula für die ihm zur Fortsetzung seiner im Auftrage der Akademie auszuführenden geologischen Untersuchungen im westlichen Balkangebiete gewährte Subvention.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von den betreffenden Statthaltereien eingesendeten graphischen Darstellungen der Eisbildung an der Donau in Oberösterreich, ferner an der Donau und March in Niederösterreich während des Winters 1879—80.

Das Ehrenmitglied der Akademie Herr Vice-Admiral Freih. v. Wüllerstorf-Urbair übersendet für die Denkschriften eine Abhandlung, betitelt: „Die meteorologischen Beobachtungen am Bord des Polarschiffes „Tegetthoff", Commandant Linienschiff-Lieutenant Carl Weyprecht, in den Jahren 1872 bis 1874."

Das w. M. Herr Prof. Dr. A. Rollett übersendet eine von Herrn Dr. Otto Drasch, Privatdocenten und Assistenten am physiologischen Institute in Graz, ausgeführte Arbeit: „Über den feineren Bau des Dünndarmes und über die Nerven desselben."

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker übersendet eine für den Anzeiger bestimmte Mittheilung: „Über das Zuckungsgesetz."

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Th. Ritter v. Oppolzer übersendet eine Abhandlung des Herrn Emanuel Czuber in Prag, betitelt: „Zur Theorie der Fehlerellipse."

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Über jene Flächen, welche aus ringförmig geschlossenen Bändern durch in sich selbst zurückkehrende Längsschnitte erzeugt werden", von Herrn Dr. Oskar Simony in Wien.
2. „Über algebraische Raumcurven", von Herrn Gustav Kohn in Wien.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Grundzüge einer Theorie von einer Classe Abel'scher Integrale", von den Herren Dr. Georg Pick und Dr. Max Ungar in Wien.
2. „Zur Theorie der Potenzsummen", von Herrn Otto Schier, Bürgerschul-Fachlehrer in Brünn.

Ferner legt der Secretär ein mit dem Ersuchen um Wahrung der Priorität eingesendetes versiegeltes Schreiben von Herrn Prof. Wilh. Binder an der n.-ö. Landes-Oberreal- und Maschinenschule in Wiener Neustadt vor, welches die Aufschrift trägt: „Die Grundzüge einer neuen Lösung des Pothenot'schen Problems."

Das w. M. Herr Prof. A. Winckler überreicht eine Abhandlung: „Über den letzten Multiplicator eines Systems von Differentialgleichungen erster Ordnung."

Das w. M. Herr Director E. Weiss bespricht die beiden Kometenentdeckungen, welche während der Monate August und September erfolgt sind.

Das w. M. Herr Hofrath Ritter v. Hochstetter überreicht eine Arbeit des Herrn Dr. Aristides Březina: „Über die Reichenbach'schen Lamellen in Meteoreisen“.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie des Sciences, des Arts et Belles-Lettres de Dijon. 3e série. Tome 5me. Années 1878—1879. Dijon, Paris, 1879; 8°.

— de Médecine: Bulletin. Nrs. 27—39. Paris, 1880; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. preussische zu Berlin: Monatsbericht. April, Mai und Juni 1880. Berlin; 8°.

— — k. bair. zu München: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Classe 1880. Heft 3. München, 1880; 8°.

Annales des Mines. Tome XVI. 6e Livraison de 1879; Paris, 1879; 8°. — Tome XVII. 1re—3e Livraisons. Paris, 1880; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr. Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XVIII. Jahrgang, Nr. 21—28. Wien, 1880; 8°.

Archiv für Mathematik und Physik. LXV. Theil, 2. Heft. Leipzig, 1880; 8°.

Archivio per le scienze mediche. Vol. IV. fascicolo 2°. Torino e Roma, 1880; 8°.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. 3e Série. Tome IV, Nr. 7—15. Juillet 1880. Genève, Lausanne, Paris, 1880; 8°.

Central-Anstalt, k. k., für Meteorologie und Erdmagnetismus. Jahrgang 1879. N. F. XVI. Bd. I. Theil. Wien, 1880; 4°.

Central-Bureau der europäischen Gradmessung: Verhandlungen der vom 16. bis 20. September in Genf vereinigten Commission. Berlin, 1880; 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang IV. Nr. 29—40. Cöthen, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCI. Nrs. 1—13. Paris, 1880; 4°.

Ferdinandeum für Tirol und Vorarlberg: Zeitschrift. Dritte Folge. 24. Heft. Innsbruck, 1880; 8°.

Gesellschaft, astronomische: Vierteljahrsschrift. XV. Jahrg. 1.—3. Heft. Leipzig, 1880; 8°.

— k. k. der Ärzte: Medizinische Jahrbücher. Jahrgang 1880. 3. Heft. Wien; 8°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XV. Band, August- und September-Heft. Wien, 1880; 8°.

— deutsche chemische: Berichte. XIII. Jahrgang. Nr. 12—14. Berlin, 1880; 8°.

— deutsche geologische: Zeitschrift. XXXII. Band, 1. Heft. Januar bis März 1880. Berlin; 8°.

— gelehrte Estnische zu Dorpat: Verhandlungen. IX. Band. Dorpat, 1879; 8°. — X. Band, 1. Heft. Dorpat, 1880; 8°.

— naturforschende in Bern: Mittheilungen aus dem Jahre 1878. Nr. 937—961. Bern, 1879; 8°. — 1879, Nr. 962—978. Bern, 1880; 8°. — Verhandlungen. 61. Jahresversammlung. Jahresbericht 1877—78. Bern, 1879; 8°.

— physikalisch-ökonomische zu Königsberg: Schriften. XVIII. Jahrgang 1877, II. Abtheilung. Königsberg, 1878, 4°. — — XIX. Jahrgang, 1878. I. u. II. Abtheilung. Königsberg, 1878—79; 4°. — XX. Jahrgang, 1879. I. u. II. Abtheilung. Königsberg. 1879—80; 4°. — XXI. Jahrgang 1880. I. Abtheilung. Königsberg, 1880; 4°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XLI. Jahrg. Nr. 29 bis 40. Wien, 1880; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. V. Jahrgang Nr. 29—40. Wien, 1880; 4°.

Journal für praktische Chemie, von Hermann Kolbe. N. F. Band XXII, 1880. Nr. 13 & 14. Leipzig, 1880; 8°.

Mittheilungen aus J. Perthes' geographischer Anstalt, von Dr. A. Petermann. XXVI. Band, 1880. VIII & IX. Gotha; 4°. — Ergänzungsheft Nr. 62. Gotha, 1880; 4°.

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel. XXIV° Année, 3° Série, Tome X, 464—466° Livraisons. Août—Octobre 1880. Paris; 8°.

Museum of comparative Zoology at Harvard College. Bulletin. Vol. VII. Nr. 1. Cambridge, July, 1880; 8°.

Nature. Vol. XXII. Nr. 559—566, 568, 570. London, 1880; 4°.

Observatory, the Adelaide: Meteorological Observations during the year 1878. Adelaide, 1879; gr. 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Jahrbuch. Jahrgang 1880. XXX. Band. Nr. 2 & 3. April—September. Wien, 1880; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik, für physikalische Technik etc., von Dr. Ph. Carl. XVI. Band, 9., 10. und 11. Heft. München & Leipzig. 1880; 8°.

Société mathematique de France: Bulletin. Tome VIII. Nr. 5. Paris, 1880; 8°.

— géologique de France: Bulletin. 3e Serie. Tome VI. 1878. — Nr. 9. Paris, 1877—78; 8°. — Tome VII. 1879. Nr. 5. Paris, 1878—9; 8°. — Tome VIII. Séance générale annuelle et Célébration du Cinquantenaire. 1880; 8°.

— Linnéenne de Bordeaux: Actes. Vol. XXXIII. 4e série, tome III, 3e—5e livraisons 1879. Bordeaux, 1879; 8°.

— botanique de France: Bulletin. Tome XXVI. 1879. Paris; 8°. — Tome XXVII. 1880. — Comptes rendus de séances. 3. Paris; 8°. — Revue bibliographique. Paris, 1880; 8°.

— des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux: Mémoires. 2e Série, Tome III. 2e & 3e Cahier. Paris, Bordeaux, 1879 bis 1880; 8°.

Society, the philosophical of Adelaide, South Australia: Transactions and Proceedings and Report for 1878—79. Adelaide, 1879; 8°.

— the royal geographical: Proceedings and monthly Report of Geography. Vol. II. Nrs. 7—9. July—September 1880. London; 8°.

Verein, elektrotechnischer: Elektrotechnische Zeitschrift. I. Jahrgang 1880. 7., 8. u. 9. Heft. Berlin, 1880; 4°.

Wiener medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 29 bis 40. Wien, 1880; 4°.

Über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins.

(II. Fortsetzung.)

Von Karl **Zulkowsky.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

In den Schlussbemerkungen meiner letzten Abhandlung über die krystallisirbaren Bestandtheile des Corallins[1] habe ich eine weitere Untersuchung derselben in Aussicht gestellt. Dieselbe wurde im Laufe dieses Jahres allerdings unternommen, konnte jedoch nicht bis zu dem gewünschten Ende geführt werden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, obwohl sie ein definitives Urtheil über die Entstehung, Constitution etc. aller Corallinbestandtheile noch nicht zulassen, sind immerhin interessant genug und ich erlaube mir schon jetzt dieselben bekannt zu geben, ohne erst das Ende der später vorzunehmenden Arbeiten abzuwarten.

Einwirkung des Ammoniaks auf Aurin und Methylaurin.

Dale und Schorlemmer haben bekanntlich zuerst Aurin in Rosanilin durch Einwirkung von wässerigem und alkoholischem Ammoniak umgewandelt und hiedurch den directen Nachweis geliefert, dass Beide (wie schon vermuthet wurde) in den engsten genetischen Beziehungen zu einander stehen.[2]

Nachdem die Untersuchung des Aurins in dieser Richtung als abgeschlossen zu betrachten ist, so habe ich diese blos des Vergleiches halber unternommen, um auf etwaige Unterschiede bei der Umwandlung des Methylaurins aufmerksam zu werden.

Es wurde zu diesem Behufe Aurin mit alkoholischem Ammoniak bei 120—180° C in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei niederer Temperatur ging die Umwandlung äusserst träge, so

[1] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissenschr. LXXX. Bd., ferner Liebig's Annalen 202. Bd. p. 211.

[2] Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 10. Bd. 1016.

dass schliesslich die höchste Temperatur, d. i. 180° C., angewendet werden musste, um die Reaction zu Ende zu führen.

Die erhaltene rothgelbe Lösung wurde eingedampft, wobei sie eine intensive Fuchsinfarbe annahm. Es blieb schliesslich ein messingglänzender Extract zurück, der sich in Salzsäure mit braungelber Farbe löste und nach dem Eindampfen wieder eine Substanz von metallischem Aussehen ergab. Diese Letztere löste sich in Wasser und in Weingeist mit der bekannten Farbe der Rosanilinsalze und zeigte überhaupt alle Reactionen derselben.

Ein mit diesem Präparate vorgenommener Färbeversuch ergab, dass das aus Aurin erzeugte Pararosanilin ein äusserst prächtiges aber helleres Fuchsinroth hervorbringe.

Der erhaltene Farbenton stimmt mit demjenigen überein, welchen man mit sogenanntem „gelbstichigen" Fuchsin erzielen kann.

Ich war auf das Verhalten des aus Corallin abgeschiedenen Methylaurins gegen alkoholisches Ammoniak sehr gespannt, weil die chemischen Reactionen dieses Körpers mit denen des Aurins bisher so wenig Übereinstimmung zeigten.

Diese Unterschiede schienen mir so beträchtlich zu sein, dass ich zu zweifeln anfing, ob dieser Corallinbestandtheil die wirklich homologe Verbindnng des Aurins sei. [1]

Dieser Zweifel ist umsomehr berechtiget, als die Entstehung dieser Substanz noch völlig in Dunkel gehüllt ist und einem Kresolgehalt des Phenols nicht zugeschrieben werden kann, nachdem ich mit eigens bereiteten Mischungen von Phenol und Kresol weder Methylaurin noch sonst irgend welchen kristallinischen Körper erhalten konnte.

Wenn man Methylaurin mit alkoholischem Ammoniak in der früher geschilderten Weise behandelt, so erweisen sich Temperaturen von 120—150° C. ebenfalls nicht ausreichend, wohl aber 180° C., bei welcher jedoch die Umsetzung merklich leichter als bei Aurin erfolgt.

Der Abdampfrückstand der resultirenden bräunlichgelben Flüssigkeit verhielt sich genau so wie der aus Aurin erhaltene.

[1] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd. ferner Liebig's Annalen 202. Bd., p. 201.

Die salzsaure Verbindung der Farbbase löste sich in Wasser und Weingeist mit der charakteristischen Fuchsinfarbe und ergab überhaupt die Reactionen der Rosanilinsalze.

Ein mit diesem Farbstoff durchgeführter Färbeversuch zeigte indess, dass ersterer ein Roth mit violettem Stich hervorbringt genau wie das im Handel als „blaustichiges" Fuchsin bezeichnete Product.

Einwirkung von heissem Wasser auf oxydirtes Aurin.

Ich habe in der letzten Abhandlung dargethan, dass dieser Körper durch Oxydation des Aurins gebildet werde. Weingeistige Lösungen von Aurin nehmen bei längerem Stehen Sauerstoff auf und es scheidet sich bei fractionirter Krystallisation diese Substanz in Form schöner violetter oder auch blauer Nadeln ab.

Grosse Massen solcher Flüssigkeiten, die ich in letzterer Zeit der Krystallisation überliess, schieden einen eigenthümlich krystallisirten Körper ab, den ich seinem äusseren Ansehen und seinem Verhalten nach weder für Aurin noch für oxydirtes Aurin halten konnte. Ich wäre geneigt gewesen, diesen Körper als eine neue Verbindung anzusehen, wenn die Analysen eine bessere Übereinstimmung gezeigt hätten.

Ich habe diesen Körper am Schlusse meiner letzten Publication [1] als einen solchen bezeichnet, welcher eine tiefblaue Flächenfarbe besitzt, mit Eisessig eine prachtvoll krystallisirte carminrothe Verbindung liefert und durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliches Leukaurin übergeht. Das Räthselhafte seines Auftretens und seines eigenthümlichen Verhaltens, welches bald an gewöhnliches bald an oxydirtes Aurin gemahnte, hat sich durch das Verhalten des oxydirten Aurins gegen heisses Wasser aufgeklärt.

Zu diesem Behufe wurde oxydirtes Aurin in Form schöner blauvioletter Krystallnadeln mit heissem Wasser zusammengebracht und dasselbe rasch aufgekocht.

Ich gewahrte hiebei eine der merkwürdigsten Umwandlungen. Die Krystalle werden theilweise zu einer tief goldgelben Flüssigkeit gelöst, während der Rückstand eine hellrothe Farbe

[1] Sitzber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXX. Bd.; ferner Liebig's Annalen 202. Bd., p. 212.

annimmt und sich als ein Haufwerk anders gearteter Krystalle darstellt. Wird die Flüssigkeit rasch abfiltrirt, so schiessen aus derselben lange bräunliche oder mattrothe Krystallnadeln in geringer Menge an. Wird der Rückstand noch einmal ausgekocht, so färbt sich das Wasser nochmals, aber schon merklich weniger, und wenn derselbe auf dem Filter mit kochend heissem Wasser gewaschen wird, so tritt sehr bald ein Moment ein, wo das Filtrat fast ungefärbt abfliesst.

Genau dasselbe Verhalten zeigt auch das künstlich bereitete oxydirte Aurin.

Der ausgekochte Rückstand, welcher im getrockneten Zustande dem Carmin gleicht, erwies sich völlig wasserfrei und die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

			Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3$
C	78·62	78·67	78·62
H	4·87	4·86	4·83

Der aus künstlich dargestellten oxydirtem Aurin erhaltene Rückstand enthielt:

C.....	78·31
H.....	4·77

Die Analysen, aber auch die chemischen Eigenschaften ergaben, dass derselbe Aurin in reinstem Zustande sei. Die aus dem heissen Filtrate während des Abkühlens entstandenen Krystalle scheinen Gemische zweier Individuen zu sein, von denen das eine dem gewöhnlichen und das andere oxydirtem Aurin ähnlich ist. Eine Trennung der eventuell verschiedenartigen Individuen konnte bei der geringen Menge nicht versucht werden.

Die Elementaranalyse lieferte Zahlen, die keine Deutung zulassen und welche thatsächlich für ein Gemenge sprechen würden. Auffallend ist aber nur, dass bei zwei Präparaten verschiedener Abstammung, von denen das eine *(b)* aus künstlich oxydirtem Aurin erhalten wurde, dieselben Zahlen resultirten.

Die Analyse ergab nämlich:

	a	*b*
C	72·15	72·37
H	4·70	4·67

Wenn man die stark gelb gefärbte Mutterlauge dieser Krystalle eindampft, so hinterlässt dieselbe einen so unbedeutenden Rückstand, dass die oben angeführten Körper die einzigen greifbaren Substanzen der Zersetzung darstellen.

Ich habe gleich nach Constatirung dieser Thatsache das fragliche und früher erwähnte Präparat der Behandlung mit heissem Wasser unterworfen und ich konnte dieselben Erscheinungen wahrnehmen; mit dem einzigen Unterschiede, dass die erhaltene Lösung weniger intensiv gefärbt war, ein Beweis, dass dieser Körper aus nur theilweise oxydirtem Aurin bestand.

Auf diese Weise ist es mir möglich geworden, Aurin von höchster Reinheit aus einem nicht unbedeutenden Vorrath dieses Präparates darzustellen.

Dadurch sind mir auch mehrere Erscheinungen aus früherer Zeit klar geworden.

Wenn man Aurin behufs seiner Reinigung mehrere Male umkrystallisirt, so fällt der neue Anschuss bei langsamer und zu häufig wiederholter Krystallisation immer dunkler aus, die Flächenfarbe wird immer blauer, der Kohlenstoffgehalt merklich geringer, so dass schliesslich weder das Aussehen noch die Zusammensetzung mit den Voraussetzungen stimmen wollen.

Die Aurinkrystalle sind in diesem Falle mit einer gewissen Menge des oxydirten Productes überzogen und maskiren deren wahre Natur. Dieser geringer werdende Kohlenstoffgehalt war auch die Ursache, warum ich an die Existenz eines Aurins $C_{18}H_{12}O_3$ glaubte.

Die durch heisses Wasser bewirkte Zersetzung des oxydirten Aurins ist durch die Untersuchung dieser zwei Zersetzungsproducte keineswegs klar, da deren Sauerstoffgehalt kleiner ist, als in der ursprünglichen Substanz.

In welcher Form der fehlende Sauerstoff bei der Zersetzung austritt, konnte vorderhand nicht ermittelt werden.

Einwirkung von Cyankalium auf Methylaurin.

Gräbe und Caro haben das aus Fuchsin durch Diazotirung erhaltene Methylaurin in eine Cyanverbindung übergeführt, welche in farblosen Krystallen auftrat, deren Zusammensetzung der Formel $C_2 H_{17}NO_3$ entsprach und demnach als eine Hydrocyan-

verbindung aufgefasst werden muss.[1] Ich habe auf dieselbe Weise aus Aurin Hydrocyan-Aurin in schönen tafelförmigen, farblosen Krystallen erhalten. Nachdem das aus Corallin abgeschiedene Methylaurin in ganz anderer Gestalt als das von Gräbe und Caro erhaltene auftritt,[2] so suchte ich dasselbe auf gleiche Art in eine Cyanverbindung zu überführen. Zu diesem Behufe wurde eine alkalische Lösung von Methylaurin mit Cyankalium versetzt und so lange stehen gelassen bis eine Entfärbung erfolgte. Diese Flüssigkeit gab mit Salzsäure einen weissen Niederschlag, der sich in einen Klumpen zusammenballte und dessen weingeistige Lösung auf keine Weise einen krystallisirten Körper, sondern blos harzige Massen abschied.

Aus diesem Grunde wurde jede weitere Untersuchung dieses Umsetzungsproductes eingestellt. Daraus folgt, dass das Methylaurin des Corallins gegen Cyanwasserstoff ein anderes Verhalten zeigt als Aurin oder selbst als das aus Fuchsin dargestellte isomere Product.

Einwirkung von Luftsauerstoff auf Aurin, oxydirtes Aurin und Methylaurin.

Das Auftreten des oxydirten Aurins bei der Trennung der Corallinbestandtheile durch fractionirte Krystallisation, ferner die Nachbildung dieses Körpers durch Oxydation des Aurins mit mangansaurem Kali[3] brachte mich auf die Idee, das Verhalten obgenannter Verbindungen gegen Luftsauerstoff genau zu untersuchen.

Weil mir die Darstellung des oxydirten Aurins durch Anwendung eines kräftig oxydirenden Agens gelang, so habe ich die Entstehung dieses Körpers durch eine bei den Krystallisationsversuchen stattfindende Aufnahme von Luftsauerstoff erklärt. Diese Annahme bedurfte jedoch noch der Bestätigung und ich habe desshalb alkalische Lösungen obiger drei Verbindungen mit Luft in entsprechend eingerichteten Absorptionsbüretten zusammen-

---

[1] Liebig's Annalen, 179. Bd., pag. 200.

[2] Man vergleiche die Beschreibungen von Gräbe und Caro, dann von mir in Liebig's Annalen 179. und 194. Bd.

[3] Liebig's Annalen 202. Bd., pag. 192.

gebracht und längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander wirken lassen.

Weingeistige Lösungen schienen mir weniger geeignet zu sein, weil der Alkohol als oxydirbare Substanz möglicherweise zu Täuschungen führen konnte.

Diese Versuche ergaben die interessante Thatsache, dass Aurin in alkalischer Lösung der Luft den ganzen Sauerstoff in einigen Stunden zu entziehen vermag. Schütteln bewirkt keine raschere Bindung; ich fand es daher angemessen, die Gasbüretten in eine horizontale Lage zu bringen, um eine grössere Berührungsfläche hervorzubringen.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sich hiebei das bekannte Oxydationsproduct $C_{19}H_{16}O_{6}$ bildet. Zu meiner Überraschung bleibt die Oxydation bei der Bildung dieser Verbindung nicht stehen, denn alkalische Lösungen derselben nehmen fast noch rascher den Luftsauerstoff auf.

Alkalische Lösungen des Methylaurins entziehen der Luft ebenfalls den ganzen Sauerstoff, doch scheint die Aufnahme etwas träger zu erfolgen.

Es ist als Product der Oxydation nur eine Substanz namhaft gemacht worden und doch muss es nach Obigem mehrere geben, nämlich die, welche aus oxydirtem Aurin und Methylaurin entstehen.

Ich glaube mich nicht zu täuschen, dass die verhältnissmässig grosse Menge von harzigen Producten, welche bei der Krystallisation der Aurine am Schlusse auftreten, solche Oxydationsproducte sind.

Ihr Vorkommen war mir immer unbegreiflich, nachdem ich den harzigen Theil des Corallins ohnehin durch Natriumdisulfit abschied.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über die Bestandtheile des Corallins etc.)[1] angegeben, dass durch die Behandlung des Corallins mit Natriumdisulfit die Trennung in einen harzigen Theil (Corallin-Phtalin) und in ein Gemenge von krystallisirbaren Stoffen gelingt. Durch weitere Trennung des zweiten Antheils

---

[1] Sitzber. der k. Akad. der Wissensch. LXXVII. Bd. II. Abth. 1878. Liebig's Annalen 194. Bd., p. 230.

mittelst fractionirter Krystallisation konnte ich in Wirklichkeit blos 60% krystallinischer Stoffe gewinnen, der Rest bestand aus einem grünen metallglänzenden, aber harzartigen Körper, dessen Eigenschaften in vieler Beziehung an Aurin erinnern.

Ich gedenke diese Rückstände etwas eingehender zu untersuchen.

Ich habe mich im Laufe dieses Jahres auch mit der Untersuchung derjenigen Körper beschäftigt, welche durch Einwirkung des Broms auf die krystallisirbaren Corallinbestandtheile entstehen. Ich stiess bei diesen Arbeiten auf unerwartete Schwierigkeiten; insofern als der hiebei stattfindende Vorgang ein sehr complicirter ist.

Mit vieler Mühe gelang es mir, die Existenz einiger Verbindungen zu constatiren. Die ganze Arbeit trat schliesslich in eine neue Phase durch die gemachte Entdeckung, dass die Bromderivate mit Alkalien prächtig krystallisirte Verbindungen liefern.

Bevor diese Salze nicht untersucht sind, möchte ich mit dieser Arbeit nicht vor die Öffentlichkeit treten.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, Herrn Josef Reiss für seine eifrige Unterstützung in der Ausführung dieser Arbeiten meinen besten Dank zu sagen.

Laboratorium für chemische Technologie an der k. k. techn. Hochschule in Brünn.

Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte.

Von Dr. **J. M. Eder.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Äther vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuschef-sche Nerventinctur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe[1]. Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird „indem ein Theil des Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet“[2].

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet[3]. Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

Ein wässeriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämmtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Eisen-

---

[1] Macquer, Chem. Wörterbuch. 1790. Bd. 6. p. 548.
[2] Gehlen's Jour. Bd. 3. p. 566.
[3] Compt. rend. 1861. Bd. 52. p. 94.

chlorid und Oxalsäure zur Construction seines „Photantitupimeters" benützte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde. [1] Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spectrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction.— Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässerige Lösung von Ferridoxalat zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe.C_2O_4)+2CO_2,$$

denn neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831 [2], später wurde sie von Suckow [3], Droper [4] und Reynolds [5] weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducirte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. Solange diese Veränderungen nicht genau studirt sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construiren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods [6] versucht worden war.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure sowie das Ferridacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferridoxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

---

[1] Etude sur la force chimique dans la lumière du soleil. 1875. Marchands Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 Cub. Cent. Eisenchloridlösung von 24° B., 20 Cub. Cent. Oxalsäurelösung von 5 Proc. und ungefähr 70 Cub. Cent. Wasser.

[2] Schweigg. Jour. Bd. 62. p. 90.

[3] Über die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1832. p. 27.

[4] Philos. Mag. 1857. Bd. 51. p. 161. Dingler Polytech. Jour. Bd. 146. pg. 29.

[5] Britisch Jour. of Photography. 1861. p. 9.

[6] Kreutzer's Zeitschrift für Photographie. 1860 und 1861.

Das Kalium-Ferridoxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Licht, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete[1]. Im Anschlusse an die von Herrn Valenta und mir gemachte Untersuchung über das Ferridoxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmälig ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle. Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzersetztem Salz, Ferrooxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischen Ferridoxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6.K_6 = 2FeC_2O_4+3K_2.C_2O_4+2CO_2$$

vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferridoxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferridoxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferrooxalat unlöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzteres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reducirt. Das Ferridcitrat und Tartrat

[1] Jour. de Pharm. 1838. — Jour. f. pract. Chem. Bd. 16. p. 345.

geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferridtartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferridcitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt[1] und von ihm und Draper[2] die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studirt. Es zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violett, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis F.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalenten Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittelst Silbernitrat[3] quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden calorimetrische Proben mit Ferridcyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefundenen Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molecülen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0·75% Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (respective Eisenchlorür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen bei 17 bis 20°C.

Eisenchlorid + Oxalsäure	100
Ferridoxalat	89
Ammonium-Ferridoxalat	80
Kalium-Ferridoxalat	78

[1] „On the Action of the Solar Spectrum", Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. p. 467.

[2] Philos. Mag. 1845. Bd. 27. p. 435.

[3] Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. Wien. 1880. Jännerheft.

Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridtartrat	80
Ammonium-Ferridcitrat	15
Eisenchlorid + Citronensäure	19
Eisenchlorid + Weinsäure	25

Daraus ergibt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferridsalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reducirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Oxalsäure und Weinsäure leichter oxydirbar ist, als Citronensäure [1] und durch die Reduction des Ferridsalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Dass das Ferridoxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkalidoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswerth, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferridoxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlors und Sauerstoffs zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird.

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides,

---

[1] Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumbichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen. (Cailletet, Jour. de Pharm. Bd.33. p. 449. Chem. Centrbl. 1879. p. 14.)

sich in wässeriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der Eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlors zu dem beigemengten organischen Bestandtheil nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator" bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für ein Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes zu binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten, vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisirende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerther Weise zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grössere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und

Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Oxalsäure und auch grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter, als das letztere zersetzt wird. In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Giltigkeit bei Lösungen von 1 bis 5% Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferridcyankalium-Lösung getaucht, und wodurch die „Lichtgrade" in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und

Natrium-Ferridoxalat und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe desshalb dem Natrium-Ferridoxalat zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferridoxalates, weil es sehr schön krystallisirt, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen.

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.

Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze.

Von Dr. **J. M. Eder** und **E. Valenta.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Das Ferridoxalat, das Ferrooxalat und deren Doppelverbindungen mit den Alkalioxalaten wurden mehrfach untersucht. Die von verschiedenen Chemikern den Salzen beigelegten Formeln differiren aber untereinander und über manche Verhältnisse, welche für die gegenwärtige Verwendung der beiden Salzreihen in der analytischen und technischen Chemie von Belang sind, finden sich in der Literatur keine genügenden Anhaltspunkte vor. Wir nahmen desshalb eine neuerliche Untersuchung der erwähnten Verbindungen in Angriff.

Bei der Analyse der Oxalate wurde das Wasser direct durch Verbrennungsanalyse bestimmt. Die Oxalsäure wurde bei jedem Salze durch Titrirung mit Kaliumhypermanganat, sowie gewichtsanalytisch (nach Abscheidung des Eisens mit Schwefelammonium) als Calciumoxalat bestimmt; mitunter wurde zur Controle die Oxalsäure aus der beim Verbrennen entstehenden Kohlensäure berechnet. Das Eisen wurde titrirt, nachdem zuvor die Oxalsäure durch Hypermanganat oxydirt und das Eisenoxyd durch Zink zu Oxydul reducirt worden war; ferner wurde das Eisen nach dem Fällen mit Schwefelammonium auch noch als Eisenoxyd gewichtsanalytisch bestimmt. Bei der Fällung von Ferridoxalaten mit Ammoniak ist das gefällte Eisenoxyd mitunter oxalsäurehältig und es kommt sogar vor, dass Spuren von Eisen sich der Fällung entziehen. Deshalb zogen wir die Ausscheidung mit Schwefelammonium vor.

I. Ferridoxalat.

Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine

grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Die Lösung enthielt auf je 1% metallisches Eisen je 2·25 bis 2·36% C_2O_4. Aus dieser Relation geht hervor, dass im gelösten Oxalat die Verbindung $Fe_2(C_2O_4)_3$ vorkommt. Wir haben also das normale Ferridoxalat vor uns.

Die Lösung des erwähnten Salzes ist mit Alkohol vermischbar und erst ein grosses Übermass von starkem Alkohol bewirkt die Ausscheidung von öligen Tropfen.

Das normale Ferridoxalat ist im Wasser leicht löslich. Es ist also kein „gelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver", als welches es Buchholz und Bergmann[1] beschrieben haben; Letztere hatten offenbar ein basisches Oxalat vor sich.

Auch bei vollständigem Lichtausschluss ist die Lösung des Ferridoxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei bis vierstündiges Erhitzen auf 100°C., um eine theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Wir müssen somit der Angabe Döbereiner's[2], „dass eine Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd mehrere Stunden lang einer Wärme von 100°C. ausgesetzt werden kann, ohne dass sie eine Veränderung erleidet," widersprechen. Dagegen hält sich die Lösung beim monatelangen Aufbewahren bei 15—30°C. gänzlich unverändert.

Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferridoxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure als sie schon enthält, geht die Farbe in einer hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferridoxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.

II. Basische Ferridoxalate.

Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist. Dampft man das Gemisch im Wasserbade ein, so erfolgt die Bildung des Niederschlages reichlicher. Wird der syrupartige Rückstand mit ein wenig Wasser gelöst,

[1] Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. 4. pg. 850.

[2] Schweigger's Journ. 1831. Bd. 62. pg. 92. Landgrebe, Ueber das Licht. 1834. pg. 107.

so kann man ihn zum grossen Theile vom Niederschlag trennen. Durch wiederholtes Waschen mit starkem Weingeist wird der Niederschlag gereinigt.

War das Salz aus Eisenchlorid dargestellt, so ist es sehr schwierig, das Eisenchlorid gänzlich daraus zu entfernen; man muss in diesem Falle andauernd mit Alkohol waschen. Ist der Wasch-Alkohol nicht stark genug, so geht die rothbraune Farbe des basischen Oxalates allmälig in ockergelb über, indem es Oxalsäure abgibt.

Das rothbraune basische Ferridoxalat ist ein schweres rothbraunes Pulver, welches einen schönen feuerigen Farbenton besitzt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden a	Gefunden b
Fe	33·83	33·42	34·61
C_2O_4	38·67	38·50	38·07
H_2O	19·47	19·63	19·85

Diese Zahlen beziehen sich auf das bei 100° C. getrocknete Salz. Es kommt der Formel $Fe_2(C_2O_4)_3 . Fe_2(OH)_6 . 4H_2O$ ziemlich nahe. Je nach dem mehr oder weniger lang fortgesetzten Auswaschen ändert sich übrigens die Zusammensetzung des Productes. So z. B. wurden in einem Falle 37·58% Fe gefunden. Es war in diesem Falle das Salz augenscheinlich schon allmälig in ein überbasisches Salz übergegangen, worauf auch schon die eintretende Farbenänderung schliessen lässt.

Überzieht man das rothbraune basische Ferridoxalat mit Wasser, so gibt es an dasselbe Oxalsäure ab und wird gelbbraun unter theilweiser Bildung eines überbasischen Oxalates.

Als letzteres Product beim Kochen von basischem Ferridoxalat mit Wasser bleibt ein gelbbraunes, in Wasser unlösliches, Salz von einer Zusammensetzung, welche durch die Formel $Fe_2(C_2O_4)_3 . 9Fe_2(OH)_6$ ausgedrückt wird. Es wurde nämlich gefunden

	Berechnet	Gefunden
Fe	48·65	48·35
C_2O_4	11.47	11·11
H_2O	21·11	21·58

Ausser den von uns gefundenen basischen Ferridoxalaten mag es noch eine Anzahl von Zwischengliedern geben, ähnlich wie dies bei Ferridoxychloriden der Fall ist, wobei es jedoch schwer zu entscheiden ist, ob man chemische Individuen oder Gemenge vor sich hat.

III. a. **Normales smaragdgrünes Kalium-Ferridoxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat.** $Fe_2(C_2O_4)_6.K_6+6H_2O$.

Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchlorid-lösung mit soviel Kaliumoxalat-Lösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferridoxalat mit Kaliumoxalat. — Mischt man eine kalt-gesättigte Eisenvitriollösung mit soviel Kaliumoxalat-Lösung, dass eine klare blutrothe Lösung entsteht und lässt diese Lösung unter geringem Luftzutritte stehen, so scheiden sich schöne Krystalle des Salzes aus; die Anwesenheit von ein wenig freier Oxalsäure verhindert das Entstehen eines basischen Salzes.

Das Kalium-Ferridoxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragd-grüne Krystalle von verschiedenartigem Habitus, bald säulen- oder nadelförmig, bald tafelförmig, welche bei einiger Vorsicht zu einer ansehnlichen Grösse gezogen werden können.[1]

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden *a*	Gefunden *b*	Gefunden *c*
2Fe	11·39	11·48	11·40	—
$6(C_2O_4)$	53·74	53·58	53·42	—
6K	23·88	23·76	23·90	—
$6H_2O$	10·99	10·88	11·23	10·93

Die aus dieser Zusammensetzung abgeleitete Formel

[1] Über eine Reihe von Oxalaten hat Herr Baron H. Foullon eine grössere krystallographisch-optische Untersuchung in Arbeit; darunter sind auch die Doppelsalze des Ferridoxalates berücksichtigt. Er erhielt Krystalle bis ungefähr 2 Centimeter und darüber.

$Fe_2(C_2O_4)_6 . K_6+6H_2O$ stimmt völlig mit der älteren von Bussy,[1] Graham[2] und Rammelsberg[3] überein.

Die Krystalle verwittern an der Luft auch bei Lichtausschluss und verlieren ihre Durchsichtigkeit. Bei 100°C. verlieren die Krystalle das ganze Wasser, ohne sich sonst irgendwie zu zersetzen oder Eisenoxydul zu bilden. Bei ungefähr 230° beginnt sich das Salz zu zersetzen, indem Kohlensäure entweicht.

Die Dichte des Salzes bei 17·5°C. ist 1·4418. Die Dichtebestimmung wurde mittelst Olivenöl vorgenommen.

In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C.	21·37	Theile Wasser zu seiner Lösung.
8	20·91	
17	14·97	
50	2·76	
65	1·24	
100	0·85	

Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat.

Durch Ferrocyankalium wird das Kalium-Ferridoxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf. Beim Kochen tritt Zersetzung ein, indem sich ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag bildet und Cyanwasserstoff entweicht.

b) Olivenbraunes Kalium-Ferridoxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2 (C_2O_4)_4 . K_2+5H_2O$.

Versetzt man eine Lösung des normalen smaragdgrünen Kalium-Ferridoxalat mit Ferridoxalat, oder sättigt man über-

---

[1] Journal für pract. Chemie. 1839. Bd. 16. pg. 395.

[2] Gmelin, Handbuch der Chemie. Bd. 4. pg. 857.

[3] Krystallographische Chemie. 1855. pg. 174. Auch Supplementband zu Gmelin's Handbuch pg. 319.— Murmann und Rotter haben in ihren krystallographisch-optischen Untersuchungen (Sitzbr. d. Akad. d. Wissensch. Wien. 1859. Bd. 24. pg. 174) dem Kalium- und Natrium-Ferridoxalat Formeln zugeschrieben, welche sie wahrscheinlich der erwähnten Abhandlung Rammelsberg's entlehnt haben.

saures Kaliumoxalat mit Ferrihydroxyd oder mischt man eine Kaliumoxalat-Lösung mit einer entsprechenden Menge von Eisenchlorid, so entsteht eine bräunliche Lösung, welche beim raschen Eindampfen eine gummiartige Masse, mit Krystallen von dem vorhin beschriebenen normalen Kalium-Ferridoxalat durchsetzt, bildet. Beim vorsichtigen Verdunsten scheidet sich aber ein neues Salz in olivenbraunen grossen Krystallen von rhomboëdrischem Habitus(?) aus. Das Salz ist leicht löslich und krystallisirt schwierig. Es ist gar nicht krystallisirt zu erhalten, wenn ein Übermass von Ferridoxalat zugesetzt wurde. Beim Eindampfen spaltet es sich in normales Kalium-Ferridoxalat und Ferridoxalat. Die Krystallisationsfähigkeit scheint an gewisse Temperaturgrenzen gebunden zu sein.

Das lufttrockene Salz besitzt folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
2Fe	17·71	17·75
$4(C_2O_4)$	55·68	55·52
2K	12·37	—
$5H_2O$	14·24	14·40

Diese Zusammensetzung stimmt sehr scharf mit der Formel

$$Fe_2(C_2O_4)_4.K_2+5H_2O.$$

Das Salz unterscheidet sich dadurch von dem sub III. *a)* beschriebenen normalen Salz, dass es 2 Mol. Kaliumoxalat weniger enthält. Dieses Salz repräsentirt eine Gruppe von Ferridoxalat-Doppelsalzen, welche bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt war. Vermuthlich aber ist das Salz *b)* mit jenem Doppelsalz identisch, von welchem Mitscherlich seinerzeit[1] erwähnte, „der Sauerstoff des Eisenoxydes beträgt das Dreifache von dem des Kali's“, welches er aber nicht näher beschrieb.

Das smaragdgrüne Kalium-Ferridoxalat steht mit dem olivenbraunen in derselben Beziehung wie das blaue Kalium-Chromidoxalat zum rothen. In dem olivenbraunen Kalium-Ferridoxalat

[1] Poggend. Annal. Bd. XLIII, pag. 126. — Croft versuchte ein ähnliches Salz darzustellen, indem er eine Lösung von Ferrihydroxyd in übersaurem Kaliumoxalat herstellte, aber erhielt beim Abdampfen nicht das gewünschte Salz, sondern ein braunes Gummi (Philos. Magaz. Bd. XXI, pag. 200), was nach dem Obenerwähnten leicht zu erklären ist.

haben wir das, dem rothen Kalium-Chromidoxalat analoge Salz gefunden.

Das olivenbraune Salz gibt an der warmen Luft leicht Wasser ab. Es ist in Wasser leichter löslich als das smaragdgrüne Salz. 1 Theil löst sich bei 21° C. in 1·09 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung wird von Alkohol gefällt.

IV. *a)* Normales smaragdgrünes Natrium-Ferridoxalat. $Fe_3(C_2O_4)_3 . Na_6 + 11H_2O$.

Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist.

Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig sind.

	Berechnet	Gefunden *a*	*b*	*c*	*d*	*e*
2Fe	11·48	11·50	11·49	11·51	—	—
$6(C_2O_4)$ ..	54·09	53·80	54·04	54·02	54·29	—
6Na.. ...	14·15	—	—	—	—	—
$11H_2O$ ...	20·28	20·95	20·22	19·83	20·14	20·18

Aus diesen Analysen lässt sich durchaus keine andere Formel ableiten, als die obige mit 11 Mol. Wasser. Es ist dies um so bemerkenswerther, als Bussy 12·20% Wasser fand und daraus auf 6 Mol. Wasser schloss, Graham 18·27% fand und desshalb 10 Mol. Krystallwasser annahm und Rammelsberg endlich (die von ihm gefundenen Procente Wasser sind in der uns vorliegenden, oben ausgewiesenen Quelle nicht angegeben) eine Formel mit 9 Mol. Wasser aufstellt.

Unsere Analysen beziehen sich auf Salze, die zu verschiedenen Zeiträumen dargestellt waren, und eines derselben hatte Herr Baron Foullon unabhängig von uns dargestellt. Der von uns gefundene Wassergehalt dürfte desshalb der gewöhnliche sein.

Das Natrium-Ferridoxalat verliert bei 100° C. 14·86 % Wasser, das sind 8 Mol., ohne eine anderweitige Zersetzung zu erleiden. Bei ungefähr 200° C. entweicht der Rest des Wassers, zugleich aber zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Kohlensäure, indem es sich bräunt und Eisenoxyd abscheidet.

Die Dichte der Krystalle bei 17·5° C. ist 1·9731.

In Wasser ist es leicht löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei

0° C.	3·08	Theile Wasser zu seiner Lösung.
17	1·69	
50	1·18	
75	0·61	
100	0·55	

Die wässerige Lösung des Salzes verhält sich gegen Wärme und Reagentien ganz wie das entsprechende Kaliumsalz.

b) Ein olivenbraunes, an Ferridoxalat reicheres Natriumdoppelsalz, welches dem sub III *b* beschriebenen olivenbraunen Kalium-Ferridoxalat analog zu sein scheint, lässt sich auf eine ähnliche Weise wie dieses darstellen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und schwierig zur Krystallisation zu bringen, wobei sich leicht das grüne Salz beimengt. Wir konnten es vorläufig in keiner zur Analyse geeigneten Form erhalten.

V. Normales Ammonium-Ferridoxalat.

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8H_2O.$$

Ähnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es krystallisirt in hellgrünen, luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind.

	Berechnet	Gefunden a	Gefunden b	Gefunden c
2Fe........	12·55 %	13·20	13·28	12·84
$6(C_2O_4)$.....	59·19	59·07	60·31	59·20
Gesammter H	4·47	4·37	4·41	—

Die bei der Verbrennungsanalyse gefundene Gesammtwassermenge (aus NH_4 und H_2O) betrug 39·36 %, was auf unsere Formel mit 8 Mol. H_2O stimmt. Dagegen würde ein Salz mit 6 Mol. Wasser beim Verbrennen 37·89 % geben.

Rammelsberg stellte für das Salz eine Formel mit 6 Mol. Wasser auf. Nach Bussy soll es gar kein Krystallwasser enthalten, was unbedingt unrichtig ist. Nach unseren Analysen krystallisirt es mit 8 Mol. Wasser.

Bei 100° C. verliert das Salz 12·47% Wasser, das sind 6 Mol. Bei 160—170° C. zersetzt es sich unter Bräunung, indem Wasser, Ammoniak und Kohlensäure entweicht und Eisenoxyd entsteht. Das Ammonium-Doppelsalz ist also das sich in der Hitze am leichtesten zersetzende Ferrid-Doppelsalz.

Die Dichte des Salzes bei 17·5° C. ist 1·7785.

1 Theil des Salzes erfordert bei

0° C.	2·34	Theile Wasser zu seiner Lösung.
17	2·10	
35	0·92	
45	0·82	
55	0·56	
80	0·47	
100	0·29	

VI. Ferrooxalat. Dieses Salz ist selbst in feuchtem Zustande licht und luftbeständig. Mit Lösungen von Alkalioxalaten befeuchtet, oxydirt es sich enorm rasch; eine Lösung von Oxalsäure beschleunigt wohl ebenfalls die Oxydation, aber in ausserordentlich geringem Grade. 1 Theil des Salzes löst sich in ungefähr 5000 Theilen Wasser von 15° C.

Es ist schon lange bekannt, dass eine Lösung von Ferridoxalat ein gutes Lösungsmittel für Ferrooxalat ist. Nach unseren Bestimmungen löst sich 1 Theil Ferrooxalat bei 15° C. schon in 29 Theilen einer 14percentigen Ferridoxalat-Lösung. Die Menge des gelösten Ferrooxalates neben dem Ferridoxalat wurde nach jener Methode, welche der Eine von uns in den Sitzungsberichten der Akademie veröffentlicht hatte, bestimmt.[1]

Um gute Krystalle von Ferrooxalat zu erhalten, ist es am besten, eine ziemlich concentrirte Lösung von Ferridoxalat oder ein Gemisch von gleichen Mol. Eisenchlorid und Ammoniumoxalat bei sehr schwachem Lichtzutritt und ruhigem Stehen der allmä-

[1] Sitzb. der k. Akademie der Wissensch. Wien. 1880. Bd. 81. Jännerheft.

ligen Reduction durch mehrere Monate zu überlassen. Weil sich in diesem Falle das entstehende Ferrooxalat in dem überschüssigen Ferridoxalat löst und durch die schwache Lichtwirkung langsam ausscheidet, so erhält man das Salz in ziemlich grossen Krystallen. Gemenge von Eisenchlorid und Oxalsäure geben im Lichte ebenfalls Ferrooxalat, aber in Form von kleinen Körnern.

Mit den Oxalaten der Alkalien bildet das Ferrooxalat folgende lösliche Doppelsalze:

VII. Kalium-Ferrooxalat. $Fe(C_2O_4)_2.K_2+H_2O$.

Bildet sich beim Digeriren von Ferrooxalat mit einer Kaliumoxalat-Lösung oder beim Vermischen von Eisenvitriol, Eisenchlorür oder sonstigen Ferrosalzen mit überschüssigem Kaliumoxalat; die Lösung des Salzes ist tief roth.

Zur Darstellung des Salzes wird Ferroxalat mit einer Kaliumoxalatlösung im Kohlensäurestrom gekocht und die filtrirte Lösung (unter möglichst vollständigem Ausschluss von Luft) allmälig erkalten gelassen. Häufig scheidet sich zuerst eine dichte, harte, gelbe, krystallinische Kruste des Doppelsalzes ab, welche nicht ganz rein, sondern meistens mit Ferrooxalat verunreinigt ist. Nach dem Abgiessen der Lösung und ruhigem Stehen scheidet sich das reine Doppelsalz in kleinen, glänzenden, durchsichtigen Krystallen von goldgelber Farbe ab. Das krystallisirte Salz muss rasch zwischen Papier abgepresst werden, da es sich sonst oxydirt. Getrocknet ist es merkwürdigerweise ziemlich luftbeständig und oxydirt sich fast gar nicht, während es in feuchtem Zustande begierig Sauerstoff aufnimmt.

Souchay und Lenssen, welche das Doppelsalz zuerst darstellten[1], fällten die Lösung desselben mit Alkohol als Öltropfen, welche zu einer Krystallmasse erstarren. Da die durch Kochen von Ferrooxalat mit Kaliumoxalat hergestellte Lösung neben dem Doppelsalz immer noch überschüssiges Kaliumoxalat enthält, so resultirt hiebei häufig ein unreines Product, indem auch das Kaliumoxalat durch Alkohol gefällt wird.

---

[1] Annal. Chem. und Pharm. 1857. Bd. 105. pg. 255.

Die Analyse unseres Salzes ergab:

	Berechnet	Gefunden: Aus wässeriger Lösung krystallisirt a	b	Mit Alkohol gefällt c
Fe	17·36	16·97	—	16·32
$2(C_2O_4)$ ...	53·61	53·86	53·68	54·86
2K	23·84	3·76	—	—
H_2O	5·48	5·65	—	6·12

Die sub *a* und *b* angeführten analytischen Befunde beziehen sich auf das reine krystallisirte Doppelsalz, jene sub *c* auf das oben erwähnte mit Alkokol gefällte Salz, welches augenscheinlich Kaliumoxalat enthielt. Souchay und Lenssen fanden 2 Mol. Krystallwasser, wir nur 1 Mol.

Beim Übergiessen mit Wasser spaltet sich das Salz partiell. Es scheidet sich eine grosse Menge Ferrooxalat unlöslich aus, während ein Theil des Doppelsalzes neben dem abgespaltenen Kaliumoxalat in Lösung bleibt. Das Doppelsalz löst sich nur in kaliumoxalathältigem Wasser ohne Zersetzung auf. Je verdünnter die Lösung des Kalium-Ferrooxalates ist, desto leichter spaltet es sich, beziehungsweise desto mehr Kaliumoxalat muss man zusetzen, um eine völlige Lösung zu erzielen.

Verdünnt man eine durch längeres Kochen von Kaliumoxalat mit Ferroxalat hergestellte Lösung des Doppelsalzes nach dem Erkalten und Filtriren mit dem 2fachen Volumen Wasser, so wird allmälig beim ruhigen Stehen körniges Ferrooxalat ausgeschieden.

Dadurch, dass das Kalium-Ferrooxalat nur dann ganz unzersetzt in Lösung bleibt, wenn überschüssiges Kaliumoxalat vorhanden ist, erklärt sich folgende Thatsache. Mischt man eine Lösung von Eisenvitriol mit einer, zur Bildung des Doppelsalzes gerade hinreichenden, Menge von Kaliumoxalat, so bildet sich ein beträchtlicher Niederschlag von Ferrooxalat. Bei erhöhter Temperatur genügt eine kleinere Menge von Kaliumoxalat das Salz in völliger Lösung zu erhalten, als bei niedriger Temperatur.

Das Ferrooxalat löst sich in kalter Kaliumoxalat-Lösung langsam und in geringer Menge, in der Hitze aber rasch und reichlich, lässt jedoch beim Erkalten wieder einen Theil des Ferrooxalates fallen. Weitere Details zeigt folgende Tabelle.

Eine 1%tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 0·13% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·12% Ferrooxalat.
Eine 20%tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 6·72% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 4·90% Ferrooxalat.
Eine 40%tige Lösung von krystallisirtem Kaliumoxalat löst in der Siedehitze 12·62% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 9·37% Ferrooxalat.

In der 40%tigen Kaliumoxalatlösung ist nach dem Erkalten ungefähr 1 Theil Kalium-Ferrooxalat in 4 Theilen Wasser gelöst.

Eine Lösung von saurem Kaliumoxalat vermag viel weniger Ferrooxalat zu lösen, als das neutrale Salz.

Aus einer wässerigen Lösung des Kalium-Ferrooxalates wird durch Mineralsäuren oder stärkere organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, das Ferrooxalat theilweise ausgefällt, was sich aus dessen geringen Löslichkeit in Kaliumbioxalat-Lösung erklärt.

Borax fällt die Lösung des Kalium-Ferrooxalates nicht, wohl aber wird durch Natriumphosphat oder Alkalicarbonate das Eisen gefällt.

Die Lösung des Doppelsalzes oxydirt sich an der Luft rasch und scheidet, wenn sie nicht sauer war, ein Gemenge von oxalsäurehaltigem Ferrihydroxyd (basischem Ferridoxalat?) aus; sie färbt sich dabei grün und enthält Kalium-Ferridoxalat.

Über die hervorragenden reducirenden Eigenschaften des Kalium-Ferrooxalates wurde schon früher berichtet.[1]

VIII. Ammonium-Ferrooxalat. $Fe(C_2O_4)_2 . (NH_4)_2 + 3H_2O$.

Beim Kochen von Ammoniumoxalat mit Ferrooxalat im Kohlensäurestrom bildet sich eine dunkelrothe Lösung, welche beim Erkalten zuerst Ammoniumoxalat, dann ein gelbes Salzgemenge, welches variable Mengen von Ferrooxalat enthält, ausscheidet. Schliesslich scheiden sich goldgelbe, glänzende kleine Krystalle

[1] Sitzb. d. Akad. d. Wissensch. Wien. 1880. Bd. LXXXI, Jännerheft.

aus, welche das reine Doppelsalz sind, aber nur in kleiner Menge erhalten werden und mit der Pincette ausgelesen werden müssen.

	Berechnet	Gefunden
Fe	17·39%	16·88
$2C_2O_4$	54·66	55·61
$2NH_4$	11·18	—
$3H_2O$	16·77	16·33

Bei dieser Analyse ist der Eisengehalt etwas niedrig, der Oxalsäuregehalt zu hoch gefunden worden, weil wahrscheinlich unserem Salze noch etwas Ammoniumoxalat beigemengt war.

Dieses neue Doppelsalz ist dem Kaliumsalz ganz analog. Es verhält sich auch dem letzteren ähnlich und ist in feuchtem Zustande noch leichter veränderlich.

Das Ammoniumoxalat vermag in der Hitze ungefähr so viel Ferrooxalat aufzulösen, als das Kaliumoxalat und enthält noch nach dem Erkalten ziemlich viel in Lösung. Dies zeigt folgende kleine Tabelle:

Eine 1%tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 0·19% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr 0·14% Ferrooxalat.
Eine 20%tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 7·30% Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 4·90% Ferrooxalat.
Eine 30%tige Lösung von krystallisirtem Ammoniumoxalat löst in der Siedehitze 11·93%;
dieselbe enthält nach dem Erkalten 3·52% Ferrooxalat.

Das krystallisirte Ammonium-Ferrooxalat spaltet sich beim Übergiessen mit Wasser partiell in Ammoniumoxalat und unlösliches Ferrooxalat. Es verhält sich also in dieser Beziehung ähnlich wie das Kaliumsalz. Durch Ammoniumphosphat wird aber die Lösung nicht gefällt.

IX. Natrium-Ferrooxalat.

In einer heissen Lösung von Natriumoxalat löst sich Ferrooxalat mit goldgelber Farbe auf, indem sich offenbar ein dem

entsprechenden Kalium- oder Ammoniumsalz ähnliches Doppelsalz bildet. Das Natriumoxalat besitzt aber ein geringeres Lösungsvermögen für Ferrooxalat. Beim Erkalten scheidet sich viel Natriumoxalat aus und zwar immerfort in solcher Weise, dass es bis jetzt nicht möglich war, ein gut krystallisirendes Doppelsalz zu erhalten.

Über das Lösungsvermögen einer Natriumoxalat-Lösung für Ferrooxalat gibt nachstehende Tabelle Aufschluss.

Eine $1^0/_0$tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze $0 \cdot 16^0/_0$ Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten nur mehr $0 \cdot 13^0/_0$ Ferrooxalat.
Eine $5^0/_0$tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze $0 \cdot 88^0/_0$ Ferrooxalat;
dieselbe enthält nach dem Erkalten $0 \cdot 52^0/_0$.
Eine $10^0/_0$tige Lösung von krystallisirtem Natriumoxalat löst in der Siedehitze $2 \cdot 18^0/_0$;
dieselbe enthält nach dem Erkalten $0 \cdot 89^0/_0$ Ferrooxalat.

Die geringe Löslichkeit des Natriumoxalates in Wasser setzt einer weiteren Steigerung der Concentration Grenzen.

Über das Verhalten der hier beschriebenen Eisenoxalate und deren Doppelsalze verweisen wir auf die Abhandlung: „Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischen Ferridoxalate im Lichte.“

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.

Über den letzten Multiplicator eines Systems von Differentialgleichungen erster Ordnung.

Von dem w. M. Dr. **Anton Winckler.**

Im 80. Bande der Sitzungsberichte habe ich den von Jacobi (Crelle, Bd. 27 u. 29) aufgestellten Ausdruck für den letzten Multiplicator einer gegebenen Differentialgleichung n. Ordnung auf einem Wege abgeleitet, welcher keine dem Thema mehr oder weniger fern liegenden Hilfssätze in Anspruch nimmt und, wie ich glaube, an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt.

Der gegenwärtige Aufsatz beschäftigt sich mit dem zweiten von Jacobi betrachteten Fall eines Systems von n Differentialgleichungen erster Ordnung zwischen $n+1$ Variabeln unter der Voraussetzung, dass bereits $n-1$ Integralgleichungen desselben gefunden seien und der Multiplicator der zuletzt noch zu integrirenden Differentialgleichung, oder also die n. Integralgleichung gesucht werde.

Obgleich dieser Fall seiner Natur nach weniger einfach als der frühere ist, so findet doch in Hinsicht des einzuschlagenden Weges zwischen beiden vollständige Analogie statt; auch hier wird von dem Gegebenen zu dem Gesuchten ohne Benützung anderer Theorien übergegangen und blos von allgemeinen Regeln der Differentialrechnung Gebrauch gemacht.

Als Anwendung werde ich eine Anzahl mehr oder weniger allgemeiner Systeme simultaner Differentialgleichungen beifügen, welche a priori den Bedingungen der Theorie Jacobi's entsprechen. Bereits bekannte Resultate werde ich in jedem einzelnen vorkommenden Falle als solche bezeichnen.

1.

Wird angenommen, es seien zwischen den $n+1$ Veränderlichen $x, x_1, x_2, \ldots x_n$ die n Gleichungen

$$\frac{dx_1}{dx}=X_1, \quad \frac{dx_2}{dx}=X_2, \ldots \quad \frac{dx_n}{dx}=X_n \qquad \ldots(1)$$

gegeben, worin $X_1, X_2, \ldots X_n$ gegebene Functionen jener Veränderlichen bezeichnen, so hat die Integration des Systems (1) die allgemeinste Bestimmung der n Grössen $x_1, x_2, \ldots x_n$ als Functionen der unabhängigen Veränderlichen x zum Gegenstand. Die vollständige Lösung dieser Aufgabe wird erhalten, wenn man aus den Gleichungen (1) auf irgend einem Wege $n-1$ Integralgleichungen mit ebenso viel willkürlichen Constanten ermittelt, vermöge welcher sich $x_2, x_3, \ldots x_n$ und somit auch X_1 als Functionen von x und x_1 ausdrücken lassen, und wenn man, nachdem dies geschehen, auch das allgemeine Integral der für sich allein noch nicht integrirten Gleichung, welche

$$\frac{dx_1}{dx}=X_1 \qquad \ldots(2)$$

sein mag, finden kann. Bezeichnet M den Multiplicator dieser Differentialgleichung, welcher wie X_1 als Function von x und x_1 zu denken ist und den Ausdruck

$$M(dx_1-X_1\,dx) \qquad \ldots(3)$$

zum vollständigen Differential macht, folglich der Bedingung

$$\frac{\partial M}{\partial x}+\frac{\partial . MX_1}{\partial x_1}=0$$

genügt, so kann auch die noch übrige Differentialgleichung (2) integrirt werden.

Diese Bedingung lässt sich in der Form

$$\frac{\partial M}{\partial x}+\frac{\partial M}{\partial x_1}\cdot X_1+M.\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)=0$$

schreiben, wobei $\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)$ den vollständigen partiellen Differentialquotienten der durch x und x_1 allein ausgedrückten Function X_1, genommen nach x_1 bezeichnet. Da aber nach (2) für X_1 auch $\frac{dx_1}{dx}$ gesetzt werden kann und

$$\frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial M}{\partial x_1} \cdot \frac{dx_1}{dx} = \frac{dM}{dx}$$

ist, so folgt:

$$\frac{d \log M}{dx} = -\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right) \qquad \ldots (4)$$

Aus dieser Gleichung könnte M nur in dem einfachsten Fall gefunden werden, wenn der Ausdruck rechter Hand eine explicite Function von x allein wäre. Da sich aber dieser Ausdruck mit Hilfe der als bekannt vorausgesetzten Integralgleichungen noch in anderer Form darstellen lässt, so gibt es, wie nun gezeigt werden soll, Fälle von viel allgemeinerer Art, in welchen derselbe integrirt werden kann, und welche zu ermitteln der hauptsächliche Zweck der in Rede stehenden Theorie ist.

2.

Die verschiedenen Formen, welche die zweite Seite der Gleichung (4) annehmen kann, hängen von der Art ab, in welcher man die Ergebnisse der aufeinander folgenden Integrationen der Reihe nach geordnet hat. Hier wird diejenige Anordnung zu Grunde gelegt, bei welcher M in der übersichtlichsten und für die Anwendung meistens auch bequemsten Form erscheint. Bezeichnet nämlich i irgend eine der Zahlen 1, 2, 3,... $n-1$ und denkt man sich, es seien aus den gegebenen Gleichungen (1) durch i Integrationen ebenso viele neue Gleichungen mit den willkürlichen Constanten $c_1, c_2, \ldots c_i$ abgeleitet worden, so wird hier angenommen, man habe jene Gleichungen in die Form:

$$\begin{aligned} x_n &= f_1(x, x_1, x_2, x_3, x_4, \ldots x_{n-1}, c_1) \\ x_{n-1} &= f_2(x, x_1, x_2, x_3, \ldots x_{n-2}, c_1, c_2) \\ x_{n-2} &= f_3(x, x_1, x_2, \ldots x_{n-3}, c_1, c_2, c_3) \qquad \ldots (5) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_{n-i+} &= f_i(x, x_1, x_2, \ldots x_{n-i}, c_1, c_2, c_3 \ldots c_i) \end{aligned}$$

gebracht, bei welcher jede folgende Gleichung eine Variable weniger und eine Constante mehr als die vorhergehende enthält.

Da alle Variabeln als Functionen der ursprünglichen Veränderlichen x zu betrachten sind, so ergibt sich, wenn man die letzte der Integralgleichungen (5) nach x vollständig differentiirt, die Gleichung:

$$\frac{dx_{n-i+1}}{dx}=\frac{\partial f_i}{\partial x}+\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\cdot\frac{dx_1}{dx}+\frac{\partial f_i}{\partial x_2}\cdot\frac{dx_2}{dx}+\ldots+\frac{\partial f_i}{\partial x_{n-i}}\cdot\frac{dx_{n-i}}{dx}\ \ldots(6)$$

Wird nun auch diese Gleichung und zwar nach c_i differentiirt, so entstehen aus jedem Glied der rechten Seite, mit Ausnahme des ersten, zwei Glieder, wovon die aus der Differentiation des ersten Factors hervorgehenden die folgenden sind:

$$\frac{\partial^2 f_i}{\partial c_i \partial x}+\frac{\partial^2 f_i}{\partial c_i \partial x_1}\cdot\frac{dx_1}{dx}+\frac{\partial^2 f_i}{\partial c_i \partial x_2}\cdot\frac{dx_2}{dx}+\ldots+\frac{\partial^2 f_i}{\partial c_i \partial x_{n-i}}\cdot\frac{dx_{n-i}}{dx}$$

und zusammen den Ausdruck

$$\frac{d.\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx}$$

darstellen. Bemerkt man noch, dass nach (1) die linke Seite der Gleichung (6) durch X_{n-i+1}, sodann die zweiten Factoren rechts durch $X_1, X_2, \ldots X_{n-i}$ ersetzt werden können, so erscheint das vollständige Resultat der bezeichneten Differentiation in der Form

$$\frac{dX_{n-i+1}}{dc_i}=$$
$$\frac{d.\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx}+\frac{\partial f_i}{\partial x_1}\cdot\frac{dX_1}{dc_i}+\frac{\partial f_i}{\partial x_2}\cdot\frac{dX_2}{dc_i}+\ldots+\frac{\partial f_i}{\partial x_{n-i}}\cdot\frac{dX_{n-i}}{dc_i}\ \ldots(7)$$

Um die hierin vorkommenden, nach c_i genommenen Differentialquotienten der X näher zu bestimmen, muss berücksichtigt werden, dass vermöge der Gleichungen (5) die Variabeln $x_1, x_2, \ldots x_{n-i}$ von c_i unabhängig, dagegen x_{n-i+1} eine explicite, und $x_{n-i+2}, x_{n-i+3}, \ldots x_{n-i}, x_n$ insgesammt implicite Functionen von c_i sind, die sich mittelst der Gleichungen (5)

auf dem Wege der successiven Substitution als Functionen von x_{n-i+1}, oder also von f_i darstellen lassen. Die in solcher Weise (abgesehen von x, $x_i, \ldots x_{n-i}$) durch x_{n-i+1}, c_1, $c_2 \ldots c_{i-1}$, c_i ausgedrückten Werthe der Veränderlichen x_{n-i+2}, $x_{n-i+3}, \ldots x_n$ denke man in X_1, $X_2, \ldots X_{n-i}$, X_{n-i+1} eingesetzt und letztere dann nach x_{n-i+1} differentiirt, wodurch sich, wenn r irgend eine der Zahlen 1, 2, 3,...$n-i+1$ bezeichnet, die Gleichung ergibt:

$$\frac{dX_r}{dc_i} = \left(\frac{\partial X_r}{\partial x_{n-i+1}}\right)\frac{dx_{n-i+1}}{dc_i} = \left(\frac{\partial X_r}{\partial x_{n-i+1}}\right)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial c_i} \qquad \ldots (8)$$

Durch die runden Klammern ist hierbei wieder angedeutet, dass X_r auf angegebene Art als Function von x_{n-i+1} auszudrücken und dann nach dieser Grösse vollständig zu differentiiren sei.

Auf Grund der Gleichung (8) kann man nun die frühere (7) wie folgt schreiben:

$$\left(\frac{\partial X_{n-i+1}}{\partial x_{n-i+1}}\right) =$$

$$\frac{d\log\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx} + \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_{n-i+1}}\right)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial x_1} + \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_{n-i+1}}\right)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial x_2} + \ldots + \left(\frac{\partial X_{n-i}}{\partial x_{n-i+1}}\right)\cdot\frac{\partial f_i}{\partial x_{n-i}} \qquad \ldots (9)$$

Setzt man hierin nacheinander $i = n-1$, $n-2, \ldots 1$, so ergibt sich durch Addition der erhaltenen Gleichungen die folgende:

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right) + \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_3}\right) + \ldots + \left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right) - \frac{d\log\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-1}}{\partial x_1} \\
&+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-2}}{\partial x_1} + \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-2}}{\partial x_2} \\
&+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_4}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-3}}{\partial x_1} + \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_4}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-3}}{\partial x_2} + \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_4}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-3}}{\partial x_3} \qquad \ldots (10) \\
&+ \ldots\ldots\ldots\ldots \\
&+ \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_n}\right)\cdot\frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_n}\right)\cdot\frac{\partial f_1}{\partial x_2} + \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_n}\right)\cdot\frac{\partial f_1}{\partial x_3} + \ldots + \left(\frac{\partial X_{n-1}}{\partial x_n}\right)\frac{\partial f_1}{\partial x_{n-1}}
\end{aligned}$$

Die Summe der in je einer Verticalreihe stehenden Glieder lässt sich angeben, denn es ist, wenn r eine der Zahlen 1, 2,... $n-1$ bezeichnet, allgemein:

$$\frac{\partial X_r}{\partial x_r}+\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_{r+1}}\right)\cdot\frac{\partial x_{r+1}}{\partial x_r}+\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_{r+2}}\right)\cdot\frac{\partial x_{r+2}}{\partial x_r}+\ldots+\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_n}\right)\cdot\frac{\partial x_n}{\partial x_r}=\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_r}\right)$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (5):

$$\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_{r+1}}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-r}}{\partial x_r}+\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_{r+2}}\right)\cdot\frac{\partial f_{n-r-1}}{\partial x_r}+\ldots+\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_n}\right)\cdot\frac{\partial f_1}{\partial x_r}=\left(\frac{\partial X_r}{\partial x_r}\right)-\frac{\partial X_r}{\partial x_r}$$

Hiernach geht die Gleichung (10) über in:

$$\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)+\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_3}\right)+\ldots+\left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)-\frac{d\log\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx}$$

$$=\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)-\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\right)-\frac{\partial X_2}{\partial x_2}+\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_3}\right)-\frac{\partial X_3}{\partial x_3}+\ldots+\left(\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)-\frac{\partial X_n}{\partial x_n}$$

oder, nach Weglassung der sich aufhebenden Glieder, in die folgende:

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\frac{\partial X_2}{\partial x_2}+\frac{\partial X_3}{\partial x_3}+\ldots\frac{\partial X_n}{\partial x_n}-\frac{d\log\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx}=\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)$$

Da nun nach (4) für den Multiplicator die Gleichung

$$\frac{d\log M}{dx}=-\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)$$

besteht, so folgt:

$$\frac{d\log M}{dx}=\frac{d\log\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx}-\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\frac{\partial X_2}{\partial x_2}+\ldots+\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right)\quad\ldots(11)$$

Diese Gleichung stellt, wie man sieht, den Multiplicator in einer zweiten, von der vorigen ganz verschiedenen Form dar.

3.

Diese beiden Gleichungen erleiden, wie **Jacobi** bemerkt hat, eine nur sehr geringe Modification, wenn in den gegebenen

Differentialgleichungen (1) die Functionen $X_1, X_2, \ldots X_n$ durch $\frac{X_1}{X}, \frac{X_2}{X}, \ldots \frac{X_n}{X}$ ersetzt werden, wobei auch unter X eine gegebene Function der Veränderlichen $x, x_1, \ldots x_n$ verstanden wird. Das System der n Differentialgleichungen ist dann:

$$\frac{dx_1}{dx} = \frac{X_1}{X}, \quad \frac{dx_2}{dx} = \frac{X_2}{X}, \ldots \frac{dx_n}{dx} = \frac{X_n}{X} \quad \ldots (12)$$

und es ergibt sich die demselben entsprechende Form der Gleichung (11), wenn man auch darin $\frac{X_1}{X}, \frac{X_2}{X}, \ldots \frac{X_n}{X}$ resp. für $X_1, X_2, \ldots X_n$ setzt und bemerkt, dass, wenn N den Multiplicator der noch zu integrirenden Differentialgleichung $Xdx_1 - X_1 dx = 0$ vorstellt, die Gleichung

$$N(Xdx_1 - X_1 dx) = 0$$

in die frühere

$$M(dx_1 \quad - X_1 dx) = 0$$

übergeht, wenn man NX für M und $\frac{X_1}{X}$ für X_1 setzt. Führt man diese und die $X_2, X_3, \ldots X_n$ betreffenden Änderungen in (11) ein, und bezeichnet zugleich der Kürze wegen das sich nicht ändernde erste Glied der rechten Seite mit $\frac{d \log P}{dx}$, so ergibt sich:

$$\frac{d \log NX}{dx} = \frac{d \log P}{dx} - \left[\frac{\partial . \frac{X_1}{X}}{\partial x_1} + \frac{\partial . \frac{X_2}{X}}{\partial x_2} + \ldots + \frac{\partial . \frac{X_n}{X}}{\partial x_n}\right]$$

oder näher entwickelt:

$$\frac{d \log N}{dx} + \frac{1}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial X}{\partial x_1} \cdot \frac{dx_1}{dx} + \frac{\partial X}{\partial x_2} \cdot \frac{dx_2}{dx} + \ldots + \frac{\partial X}{\partial x_n} \cdot \frac{dx_n}{dx}\right] =$$

$$\frac{d \log P}{dx} - \frac{1}{X^2}\left[X\frac{\partial X_1}{\partial x_1} - X_1 \frac{\partial X}{\partial x_1} + X\frac{\partial X_2}{\partial x_2} - X_2 \frac{\partial X}{\partial x_2} + \ldots + X\frac{\partial X_n}{\partial x_n} - X_n \frac{\partial X}{\partial x_n}\right]$$

woraus mit Rücksicht auf die Gleichungen (12) folgt:

$$\frac{d \log N}{dx} = \frac{d \log P}{dx} - \frac{1}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \ldots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right]$$

Hierdurch ist nun der von Jacobi in der oben angegebenen Abhandlung (§ 11, Propositio IV) gefundene merkwürdige Satz bewiesen, dass der Multiplicator der noch zu integrirenden Differentialgleichung $Xdx_1 - X_1 dx = 0$ gefunden werden kann, wenn sich der Ausdruck

$$\frac{dx}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \dots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right] \qquad \dots(13)$$

nöthigenfalls unter Zuziehung der $n-1$ als bekannt vorausgesetzten, dem System (12) genügenden Integralgleichungen:

$$\begin{aligned} x_n &= f_1(x, x_1, x_2, x_3, \dots x_{n-1}, c_1) \\ x_{n-1} &= f_2(x, x_1, x_2, \dots x_{n-2}, c_1, c_2) \\ & \dots\dots\dots\dots\dots \\ x_2 &= f_{n-1}(x, x_1, c_1, c_2, c_3, \dots c_{n-1}) \end{aligned} \qquad \dots(14)$$

n ein integrables Differential verwandeln lässt, und dass, wenn lies der Fall, das noch fehlende n. Integral des Systems (12) lurch die Gleichung:

$$\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}\cdot e^{-\int\frac{dx}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \dots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right]}\cdot(Xdx_1 - X_1 dx) = c_n \quad \dots(15)$$

egeben ist.

Um hierbei die letzte Integration ausführen zu können, muss an den Ausdruck unter dem Integralzeichen mit Hilfe der Gleiıungen (14) durch x und x_1 allein ausdrücken, oder, was in anchen Fällen nöthig ist, durch Einführung neuer Veränderher integrabel machen.

Sind die Integralgleichungen in die Form

$$\begin{aligned} c_1 &= F_n(x, x_1, x_2, x_3, x_4, \dots x_n) \\ c_2 &= F_{n-1}(x, x_1, x_2, x_3, \dots x_{n-1}, c_1) \\ & \dots\dots\dots\dots\dots \\ c_{n-1} &= F_2(x, x_1, x_2, c_1, c_2, \dots c_{n-3}, c_{n-2}) \end{aligned}$$

bracht, so ergeben sich durch deren partielle Differentiation ch $c_1, c_2, \dots c_{n-1}$ die Gleichungen:

$$1=\frac{\partial F_n}{\partial x_n}\cdot\frac{\partial x_n}{\partial c_1}=\frac{\partial F_n}{\partial x_n}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial c_1}$$

$$\cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot$$

$$1=\frac{\partial F_2}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial x_2}{\partial c_{n-1}}=\frac{\partial F_2}{\partial x_2}\cdot\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}$$

Da hiernach

$$\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}=\frac{1}{\frac{\partial F_n}{\partial x_n}\cdot\frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\cdots\frac{\partial F_2}{\partial x_2}}$$

ist, so tritt an Stelle der Gleichung (15) die folgende:

$$\int\frac{e^{-\int\frac{dx}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\ldots+\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right]}}{\frac{\partial F_n}{\partial x_n}\cdot\frac{\partial F_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\cdots\frac{\partial F_2}{\partial x_2}}(X dx_1-X_1 dx)=c_n$$

welche den von **Jacobi** a. a. O. (Propos. III) aufgestellten Satz ausdrückt.

Der Kürze wegen wird weiterhin nur von der einen Form (14) der Integralgleichungen und der zugehörigen Formel (15) die Rede sein.

Um nun auch die Formel (4) dem System (12) der gegebenen Gleichungen entsprechend umzugestalten, hat man, wie vorhin bei der Formel (11) ebenfalls NX für M und $\frac{X_1}{X}$ für X_1 zu setzen, wodurch (4) in:

$$\frac{d\log NX}{dx}=-\left(\frac{\partial\cdot\frac{X_1}{X}}{\partial x_1}\right)$$

übergeht. Man erhält hieraus:

$$\frac{d\log N}{dx}+\frac{1}{X}\cdot\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)+\left(\frac{\partial X}{\partial x_1}\right)\cdot\frac{dx_1}{dx}\right]=-\frac{1}{X^2}\left[X\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)-X_1\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)\right]$$

oder mit Berücksichtigung der ersten der Gleichungen (12)

$$\frac{d\log N}{dx}=-\frac{1}{X}\cdot\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)+\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)\right]$$

wobei die runden Klammern die frühere Bedeutung haben, die Functionen X und X_1 sollen mittelst der Integralgleichungen durch x und x_1 allein ausgedrückt und dann nach x resp. x_1 partiell differentiirt werden.

Lässt sich nun der Ausdruck $\frac{dx}{X}\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)+\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)\right]$ ...(16)

in eine integrable Form bringen, so ist das n. Integral des Systems (12) bestimmt durch die Gleichung

$$\int e^{-\int \frac{dx}{X}\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)+\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)\right]}(X dx_1 - X_1 dx) = c_n \qquad ...(17)$$

Rücksichtlich der Ausführung der Integration gilt dasselbe, was oben in Bezug auf (15) bemerkt wurde.

Obgleich die Formeln (15) und (17) zu demselben Resultate führen müssen, so besteht zwischen ihnen doch ein beträchtlicher Unterschied sowohl in Hinsicht der in dieselben eingehenden Functionen als der Rechnungen, welche die Integration erfordert. Die Formel (15) gibt für alle diejenigen Differentialgleichungen, bei welchen der Ausdruck (13) verschwindet oder blos x enthält, schon dadurch, dass dies der Fall ist, das entscheidende Criterium für die Möglichkeit den Multiplicator zu inden. Die Anwendbarkeit der Formel (17) dagegen ergibt sich erst aus der Integrabilität des Ausdrucks (16), deren Nachweis nicht immer sehr einfach ist.

Für eine Anwendung dieser Formel (17) will ich ein bekanntes, mittelst der Jacobi'schen Formel bereits integrirtes System von Gleichungen, nämlich das folgende:

$$\frac{dx_1}{dx} = -\frac{x_1(x_2-x)(x_3-x)}{x(x_2-x_1)(x_3-x_1)},$$

$$\frac{dx_2}{dx} = -\frac{x_2(x_3-x)(x_1-x)}{x(x_3-x_2)(x_1-x_2)},$$

$$\frac{dx_3}{dx} = -\frac{x_3(x_1-x)(x_2-x)}{x(x_1-x_3)(x_2-x_3)}$$

ählen.

Wird für X der gemeinschaftliche Nenner dieser Brüche, also

$$X = -x\,(x_1-x_2)\,(x_2-x_3)\,(x_3-x_1)$$

gesetzt, so ist:

$$X_1 = +x_1(x_2-x_3)\,(x_3-x\,)\,(x\,-x_2)$$
$$X_2 = -x_2(x_3-x\,)\,(x\,-x_1)\,(x_1-x_3)$$
$$X_3 = +x_3(x\,-x_1)\,(x_1-x_2)\,(x_2-x\,)$$

und findet die Gleichung statt:

$$\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\frac{\partial X_2}{\partial x_2}+\frac{\partial X_3}{\partial x_3}=0$$

Die hier als bekannt anzusehenden zwei Integralgleichungen sind:

$$f_1 = x_3 = c_1-x-x_1-x_2$$
$$f_2 = x_2 = \frac{1}{2}(c_1-x-x_1+u)$$

wobei der Kürze wegen

$$u = \pm\sqrt{c_2+2c_1(x+x_1)-3(x^2+x_1^2)-2xx_1}$$

gesetzt wurde. Drückt man X und X_1 mittelst dieser Integrale als Functionen von x und x_1 aus, so ergibt sich:

$$4X = x[(3x_1+x-c_1)^2-u^2].u,\quad 4X_1 = -x_1[(3x+x_1-c_1)^2-u^2].u$$

oder, wenn:

$$r = 3x_1+x-c_1\,,\quad s = 3x+x_1-c_1$$

gesetzt wird:

$$4X = x(r^2-u^2).u\,,\qquad 4X_1 = -x_1(s^2-u^2).u$$

Man differentiire nun die erste dieser Gleichungen nach x, die zweite nach x_1 und bemerke, dass

$$\frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{s}{u},\quad \frac{\partial u}{\partial x_1} = -\frac{r}{u}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = 1\quad,\quad \frac{\partial s}{\partial x_1} = 1$$

Nach einigen Reductionen ergibt sich dann:

$$4\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) = -u^3 + (r^2 + 2xr + 3xs).u - r^2 s.\frac{x}{u}$$

$$4\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right) = +u^3 - (s^2 + 2x_1 s + 3x_1 r).u + s^2 r.\frac{x_1}{u}$$

und hieraus durch Addition auf der rechten Seite:

$$[(r+2x)r - (s+2x_1)s + 3(xs - x_1 r)].u - rs.\frac{xr - x_1 s}{u}$$

wofür man indessen, da $r+2x = s+2x_1$ ist, auch

$$\frac{1}{u}[(xs - x_1 r).u^2 - (xr - x_1 s).rs]$$

schreiben kann. Dieser Ausdruck lässt sich durch X und X_1 darstellen; denn er ist

$$= \frac{1}{u}[-s.x(r^2 - u^2) + r.x_1(s^2 - u^2)] = \frac{4}{u}\left[-\frac{s}{u}.X - \frac{r}{u}.X_1\right]$$

so dass man nun die Gleichung hat:

$$\frac{1}{X}\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)\right] = \frac{1}{u}\left[-\frac{s}{u} - \frac{r}{u}.\frac{X_1}{X}\right]$$

$$= \frac{1}{u}\left[\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial x_1}.\frac{dx_1}{dx}\right] = \frac{1}{u}.\frac{du}{dx} \quad \text{...(18)}$$

Hiernach geht die Gleichung (17) über in:

$$\int \frac{1}{u}.(X dx_1 - X_1 dx) = \frac{1}{4}.c_3$$

wobei $\frac{1}{4}c_3$ die neue Integrations-Constante bezeichnet. Diese Gleichung lässt sich in die Form

$$\int [x(r^2 - u^2)dx_1 + x_1(s^2 - u^2)dx] = c_3$$

bringen, in welcher der Ausdruck unter dem Zeichen ein vollständiges Differential ist, wie nicht näher gezeigt zu werden braucht.

Wenn man die Integration ausführt und dann, unter Beachtung der aus den Integralen f_1 und f_2 folgenden Gleichung $u = x_2 - x_3$ die Constanten c_1 und c_2 eliminirt, so ergibt sich linker Hand der Ausdruck $2xx_1x_2x_3$.

Die drei gesuchten Integralgleichungen können also in der Form:

$$x + x_1 + x_2 + x_3 = c_1$$

$$xx_1 + xx_2 + xx_3 + x_1x_2 + x_1x_3 + x_2x_3 = c_2$$

$$xx_1x_2x_3 = c_3$$

geschrieben werden. Offenbar lässt sich die zweite durch die Gleichung $x^2 + x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 = c_2$ ersetzen.

Die hier betrachtete Differentialgleichung entspricht dem Fall, in welchem sich der Ausdruck (16) dadurch integrabel machen lässt, dass man identisch

$$\frac{dx}{X}\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)\right] = \frac{dx}{X}\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) + z\right] + \frac{dx_1}{X_1}\left[\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right) - z\right] \quad \ldots (19)$$

setzt, wobei z eine Function von x, x_1 bedeuten soll. Kann letztere so bestimmt werden, dass

$$\frac{1}{X}\left[\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) + z\right] = \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad \frac{1}{X}\left[\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right) - z\right] = \frac{\partial \varphi}{\partial x_1}$$

wird, so ist der Differentialausdruck integrabel und sein Integral gleich einer Function φ von x und x_1.

In dem vorigen Beispiele treffen diese Voraussetzungen zu. Es ist nämlich

$$z = \frac{u}{4} \cdot [u^2 - rs - 2(xs + x_1 r)]$$

zu setzen, wofür man erhält:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right) + z = \frac{1}{4} x \, (r^2 - u^2) \cdot \frac{-s}{u} = \frac{X}{u} \cdot \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right) - z = \frac{1}{4} x_1 \, (s^2 - u^2) \cdot \frac{r}{u} = \frac{X_1}{u} \cdot \frac{\partial u}{\partial x_1}$$

Durch Substitution dieser Ausdrücke in der Gleichung (19) und deren Integration ergibt sich das aus (18) bekannte Resultat $\varphi = \log u$.

4.

Obgleich die Möglichkeit, den letzten Multiplicator zu finden, durch die Bedingung, dass der Ausdruck (13) ein vollständiges Differential sei, sehr beschränkt ist, so lassen sich doch viele Systeme von Differentialgleichungen angeben, die in ihrer Art sehr allgemein sind und namentlich die bis jetzt, so viel ich weiss, allein in Betracht gezogenen linearen Gleichungen an Allgemeinheit weit übertreffen.

Um zunächst einen sehr einfachen Fall anzuführen, bezeichne F eine homogene Function des $-n$. Grades der Variabeln $x, x_1, \ldots x_n$ und sei das System

$$\frac{dx_1}{dx} = x_1[\varphi_1(x) + F] + \psi_1(x, x_2 x_3, \ldots x_n)$$

$$\frac{dx_2}{dx} = x_2[\varphi_2(x) + F] + \psi_2(x, x_1 x_3, \ldots x_n)$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{dx_n}{dx} = x_n[\varphi_n(x) + F] + \psi_n(x, x_1 x_2, \ldots x_{n-1})$$

gegeben. Da nach der Voraussetzung

$$x_1 \cdot \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \cdot \frac{\partial F}{\partial x_2} + \ldots + x_n \cdot \frac{\partial F}{\partial x_n} = -nF$$

ist, so erhält man, wenn $X = 1$ gesetzt wird:

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \ldots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} = \varphi_1(x) + \varphi_2(x) + \ldots + \varphi_n(x)$$

und kann also der letzte Multiplicator gefunden werden. Das System der linearen Gleichungen, wobei allgemein

$$\frac{dx_m}{dx} = A_1^{(m)} x_1 + A_2^{(m)} x_2 + \ldots + A_n^{(m)} x_n$$

und die Coëfficienten A Functionen blos von x bedeuten, ist offenbar nur ein specieller Fall des oben angeführten Systems.

Eine nahe liegende Transformation des Ausdrucks (13) lässt ebenfalls einzelne Fälle erkennen, in welchen derselbe ein vollständiges Differential ist. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (12) findet man nämlich:

$$\frac{dx}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\ldots+\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right]$$

$$=\frac{\partial X}{\partial x}\cdot\frac{dx}{X}+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\cdot\frac{dx_1}{X_1}+\frac{\partial X_2}{\partial x_2}\cdot\frac{dx_2}{X_2}+\ldots+\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\cdot\frac{dx_n}{X_n} \quad \ldots(20)$$

und sieht, dass die Integration immer möglich ist, wenn die einzelnen Glieder auf der zweiten Seite dieser Gleichung blosse Functionen resp. von $x, x_1, \ldots x_n$ sind.

Dies ist z. B. der Fall bei den Gleichungen:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dx}&=\frac{\varphi_1(x_1)\cdot\psi_1(x, x_2\ x_3, \ldots x_n)}{\varphi(x)\cdot\psi(x_1, x_2, x_3, \ldots x_n)}\\ \frac{dx_2}{dx}&=\frac{\varphi_2(x_2)\cdot\psi_2(x, x_1\ x_3, \ldots x_n)}{\varphi(x)\cdot\psi(x_1, x_2, x_3, \ldots x_n)}\\ &\cdots\cdots\cdots\\ \frac{dx_n}{dx}&=\frac{\varphi_n(x_n)\cdot\psi_n(x, x_1 x_2, \ldots x_{n-1})}{\varphi(x)\cdot\psi(x_1, x_2, x_3, \ldots x_n)}\end{aligned} \quad \ldots(21)$$

Bezeichnet man den Nenner dieser Brüche mit X, und die Zähler der Ordnung nach mit $X_1, X_2, \ldots X_n$, so geht die zweite Seite der Gleichung (20) über in:

$$\frac{d\varphi}{\varphi}+\frac{d\varphi_1}{\varphi_1}+\ldots+\frac{d\varphi_n}{\varphi_n}$$

Die $n-1$ Integralgleichungen (14) des vorliegenden Systems als bekannt angenommen, ist nach (15) das n. Integral durch die Gleichung:

$$\int\frac{\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{\varphi(x)\,\varphi_1(x_1)\ldots\varphi_n(x_n)}\cdot(X dx_1-X_1 dx)=c_n$$

gegeben.

Das im vorigen Art. betrachtete Beispiel entspricht dem besondern Fall $n=3$, $\varphi(x)=x$, $\varphi_1(x_1)=x_1$, $\varphi_2(x_2)=x_2$, $\varphi_3(x_3)=x_3$, für welchen, wie dort bereits bemerkt wurde, die linke Seite der Gleichung (20) verschwindet, die letztere also in

$$\frac{dx}{x}+\frac{dx_1}{x_1}+\frac{dx_2}{x_2}+\frac{dx_3}{x_3}=0$$

übergeht. Da hieraus die Gleichung $x\ x_1\ x_2\ x_3=c_3$ folgt, so findet der eigenthümliche Umstand statt, dass die dritte Integralgleichung, welche oben auf weniger einfache Art erhalten wurde, fast ohne Rechnung und ohne dass es der zwei ersten Integrale bedürfte, aus der Gleichung (20) gefunden wird. Übrigens liefert auch die vorhin für das n. Integral angegebene Formel, da jetzt $\frac{\partial f_1}{\partial c_1}=1$, $\frac{\partial f_2}{\partial c_2}=\frac{1}{4u}$ ist, von constanten Factoren abgesehen, unmittelbar die im vorigen Art. abgeleitete Gleichung:

$$\int\frac{1}{u}(X\,dx_1-X_1\,dx)=C.$$

Hierzu noch die Bemerkung, dass immer, wenn in der Gleichung (20) die linke Seite:

$$\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\dots+\frac{\partial X_n}{\partial x_n}=0$$

ist und zugleich alle X durch die Gleichung

$$X_i=\varphi_i(x_i)\cdot\gamma_i\,,\qquad i=0,\,1,\,2,\dots n$$

definirt sind, — in welcher γ_i eine beliebige Function aller Variabeln mit Ausnahme von x_i bezeichnet, — ein Integral des betreffenden Systems von Differentialgleichungen durch die Gleichung:

$$\varphi(x)\,\varphi_1(x_1)\,\varphi_2(x_2)\dots\varphi_n(x_n)=c_n$$

gegeben ist, zu dessen Auffindung also weder eine Integration, noch sonstige Integralgleichungen erforderlich sind.

Die Gleichung (20) findet eine weitere bemerkenswerthe Anwendung, wenn in dem System:

$$\frac{dx_1}{dx} = \frac{X_1}{X}, \quad \frac{dx_2}{dx} = \frac{X_2}{X}, \ldots \quad \frac{dx_n}{dx} = \frac{X_n}{X} \quad \ldots(12)$$

die Functionen $X_1, X_2, \ldots X_n$ durch die lineare Differentialgleichung:

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_i} = \varphi_i(x_i) . X_i + \psi_i(x) . \pi(x_1, x_2, \ldots x_n), \quad i = 1, 2, \ldots n$$

definirt werden und

$$X = \pi(x_1, x_2, \ldots x_n)$$

gesetzt wird. Die zweite Seite der Gleichung (20) erhält dann die Form:

$$\left[\varphi_1(x_1) + \psi_1(x) . \frac{X}{X_1}\right] dx_1 + \left[\varphi_2(x_2) + \psi_2(x) . \frac{X}{X_2}\right] dx_2 + \ldots$$
$$+ \left[\varphi_n(x_n) + \psi_n(x) . \frac{X}{X_n}\right] . dx_n$$

die sich wieder in die folgende:

$$\varphi_1(x_1) dx_1 + \varphi_2(x_2) dx_2 + \ldots + \varphi_n(x_n) dx_n$$
$$+ \psi_1(x)\, dx + \psi_2(x)\, dx + \ldots + \psi_n(x)\, dx = dU$$

bringen lässt. Aus der Formel (15) ergibt sich daher für das n. Integral die Gleichung:

$$\int \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}} . e^{-U} (X dx_1 - X_1 dx) = c_n$$

Das System (12) der entsprechenden Differentialgleichungen ist von ziemlich allgemeiner Art, da aus der angenommenen Relation der Ausdruck

$$X_i = e^{\int \varphi_i(x_i)\, \partial x_i} \left[\psi_i(x) . \int e^{-\int \varphi_i(x_i)\, \partial x_i} \pi(x_1, x_2, \ldots x_n) \partial x_i + \gamma_i\right]$$

folgt, unter γ_i jede beliebige Function der Variabeln $x, x_1, \ldots x_n$ mit alleiniger Ausnahme von x_i verstanden.

Die Zahl der besonderen Fälle, auf welche die Theorie von Jacobi anwendbar ist, liesse sich leicht vermehren; hier sei nur noch bemerkt, dass ein Weg hierzu auch in der umgekehrten Methode des Multiplicators liegt, bei welcher das Integral des Differentialausdrucks (13) als gegeben betrachtet und eine der Functionen X berechnet wird. Bezeichnet nämlich θ eine gegebene Function mehrerer oder aller Variabeln $x, x_1, \ldots x_n$ und setzt man

$$\frac{1}{X}\left[\frac{\partial X}{\partial x}+\frac{\partial X_1}{\partial x_1}+\ldots+\frac{\partial X_n}{\partial x_n}\right]=-\frac{d\log\theta}{dx} \qquad \ldots(22)$$

so geht der Multiplicator der Gleichung

$$Xdx_1 - Xdx_1 = 0$$

in:

$$M=\frac{\partial f_1}{\partial c_1}\cdot\frac{\partial f_2}{\partial c_3}\cdots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}\cdot\theta$$

über und da, mit Rücksicht auf (12)

$$\frac{d\log\theta}{dx}=\frac{1}{\theta}\left[\frac{\partial\theta}{\partial x}+\frac{\partial\theta}{\partial x_1}\cdot\frac{X_1}{X}+\ldots+\frac{\partial\theta}{\partial x_n}\cdot\frac{X_n}{X}\right]$$

ist, so folgt aus (22) die Gleichung:

$$\frac{\partial\,.\,\theta X}{\partial x}+\frac{\partial\,.\,\theta X_1}{\partial x_1}+\frac{\partial\,.\,\theta X_2}{\partial x_2}+\ldots+\frac{\partial\,.\,\theta X_n}{\partial x_n}=0 \qquad \ldots(23)$$

durch welche bekanntlich Jacobi den „Multiplicator θ des Systems" (12) definirt hat.

Wie diese Gleichung zu dem bezeichneten Zweck anzuwenden sei, liegt sehr nahe. Man kann, wie bereits erwähnt, ausser θ auch die Functionen $X, X_1, \ldots X_{n-1}$ als gegeben betrachten, und erhält dann die zugehörige X_n aus der Gleichung:

$$\theta\,.\,X_n=-\int\partial x_n\left[\frac{\partial\,.\,\theta X}{\partial x}+\frac{\partial\,.\,\theta X_1}{\partial x_1}+\ldots+\frac{\partial\,.\,\theta X_{n-1}}{\partial x_{n-1}}\right]+\psi(x, x_1, \ldots x_{n-1})$$

worin die Function ψ beliebig gewählt werden kann.

Der Gleichung (22) lässt sich übrigens in sehr verschiedener Weise genügen.

Angenommen z. B. es sei

$$\log \theta = -[\varphi_1(x, x_1) + \varphi_2(x, x_2) + \ldots + \varphi_n(x, x_n)]$$

und $X = 1$ gegeben, so erhält man aus (22) die Gleichung:

$$\frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \ldots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} = \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_1}{\partial x_1}.X_1 + \ldots + \frac{\partial \varphi_n}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_n}{\partial x_n}.X_n$$

welcher allgemein entsprochen wird, wenn man setzt:

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_i} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x} + \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_i}.X_i\,, \qquad i = 1, 2, \ldots n$$

Hieraus ergibt sich nun:

$$X_i = e^{\varphi_i}\left[\int e^{-\varphi_i}\frac{\partial \varphi_i}{\partial x}.\partial x_i + \gamma_i\right]$$

wobei γ_i eine willkürliche Function der Variabeln $x, x_1, \ldots x_n$ mit Ausnahme von x_i bedeutet. Für den letzten Multiplicator hat man die Formel:

$$M = \frac{\partial f_1}{\partial c_1}.\frac{\partial f_2}{\partial c_2}\ldots\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}.\,e^{-[\varphi_1(x, x_1) + \varphi_2(x, x_2) + \ldots + \varphi_n(x, x_n)]}$$

Auch der Gleichung (23) lässt sich auf verschiedene Arten entsprechen. Bezeichnen z. B. $\rho_1, \rho_2, \rho_3, \ldots \rho_n$ beliebige Functionen der $n+1$ Variabeln, welche der einen Bedingung:

$$\rho_1 + \rho_2 + \ldots + \rho_i + \ldots + \rho_n = 1$$

genügen, so wird die Gleichung (23) befriedigt, wenn man

$$\frac{\partial.\theta X_i}{\partial x_i} = -\rho_i.\frac{\partial.\theta X}{\partial x}\,, \qquad i = 1, 2, \ldots n$$

setzt. Durch die hieraus folgende Gleichung:

$$\theta.X_i = -\int \rho_i.\frac{\partial.\theta X}{\partial x}.\partial x_i + \gamma_i$$

worin γ_i eine willkürliche Function von $x, x_1, \ldots x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots x_n$ bedeutet, sind unter den gemachten Annahmen, die dem „Multiplicator" θ entsprechenden Gleichungen (12) bestimmt.

Da sich dieser Multiplicator für **jedes** gegebene System von Differentialgleichungen ebenso wenig als umgekehrt das einem gegebenen Multiplicator entsprechende System (12) in unbeschränkter Allgemeinheit bestimmen lässt, so ist die Anwendung der in Rede stehenden Theorie allerdings durch die Kenntniss besonderer Fälle oder durch die Art, wie man zu solchen gelangen kann, bedingt. Ich habe vorhin eine Anzahl von Fällen, in welchen diese Anwendung möglich ist, aufgeführt, weil, so viel mir bekannt, fast überall nur der Fall, wofür der Ausdruck (13) identisch verschwindet oder eine blosse Function von x ist, hervorgehoben wird.

5.

Um von dem System (12) der n Differentialgleichungen erster Ordnung zu einer einzigen Gleichung der n. Ordnung:

$$y^{(n)} = f(x, y, y', y'', \dots y^{(n-1)}) \qquad \text{...(24)}$$

überzugehen, ist:

$$x_1 = y\,, \quad x_2 = y'\,, \quad x_3 = y''\,, \dots x_n = y^{(n-1)}$$

$$X = 1\,, \quad X_1 = x_2\,, \quad X_2 = x_3\,, \dots X_{n-1} = x_n\,, \quad X_n = f(x, x_1, \dots x_n)$$

zu setzen. Die $n-1$ ersten der Gleichungen (12) fallen dann als identisch weg und geht die n. oder letzte in (24) über, auf welche sich also jenes System reducirt. Das System (14) der Integralgleichungen dagegen verwandelt sich in das folgende:

$$\begin{aligned}
y^{(n-1)} &= f_1(x, y, y', y'' \dots y^{(n-2)}, c_1)\\
&\dots\dots\dots\dots\\
y^{(n-i)} &= f_i(x, y, y', \dots y^{(n-i-1)}, c_1, c_2, \dots c_i) \qquad \text{...(25)}\\
&\dots\dots\dots\dots\\
y' &= f_{n-1}(x, y, c_1, c_2, c_3, \dots c_{n-1})
\end{aligned}$$

Da ferner

$$\frac{\partial X}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial X_1}{\partial x_1} = 0, \dots \quad \frac{\partial X_{n-1}}{\partial x_{n-1}} = 0$$

und

$$\frac{\partial X_n}{\partial x_n} = \frac{\partial f}{\partial x_n} = \frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}}$$

ist, so ergibt sich aus (15) die von **Jacobi** gefundene Formel

$$\int \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}} \cdot e^{-\int \frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} \cdot dx} [dy - f_{n-1} dx] = c_n \quad \ldots (26)$$

mittelst welcher das Integral der letzten der Gleichungen (25) erhalten werden kann, wenn $\frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}}$ integrabel ist. Der Multiplicator M dieser letzten Differentialgleichung ist also durch die Formel

$$\frac{d \log M}{dx} = \frac{d \log \frac{\partial f_1}{\partial c_1} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial c_2} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx} - \frac{\partial f}{\partial y^{(n-1)}} \quad \ldots (27)$$

bestimmt, welche in meiner Eingangs erwähnten Abhandlung direct aus den Gleichungen (25) abgeleitet wurde. Sie ist aber nur ein specieller Fall der Formel

$$\frac{d \log M}{dx} = \frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_{i+1}} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx} - \frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} \quad \ldots (28)$$

aus welcher (27) folgt, wenn $i = 1$ gesetzt wird.

Da diese allgemeinere Formel, wie ich bereits a. a. O. bemerkte, vorzuziehen ist, wenn für irgend einen der Werthe $2, 3, \ldots n-1$ von i das letzte Glied $\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}}$ integrabel ist, oder sich mittelst der Gleichungen (25) integrabel machen lässt, so mag ihre Herleitung auch aus der frühern Gleichung (9) hier folgen.

Die Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_{n-i+1}}\right), \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_{n-i+1}}\right), \ldots \left(\frac{\partial X_{n-i-1}}{\partial x_{n-i+1}}\right)$$

sind insgesammt Null, weil vermöge der Annahme:

$$X_1 = x_2, \; X_2 = x_3, \ldots X_{n-i-1} = x_{n-i}$$

diese Grössen von den Veränderlichen $x_{n-i+1}, x_{n-i+2}, \ldots x_n$ nicht abhängen.

Da aber $X_{n-i} = x_{n-i+1}$, so ist $\left(\frac{\partial X_{n-i}}{\partial x_{n-i+1}}\right) = 1$, und da weiter $X_{n-i+1} = x_{n-i+2}$, so hat man:

$$\left(\frac{\partial X_{n-i+1}}{\partial x_{n-i+1}}\right) = \frac{\partial x_{n-i+2}}{\partial x_{n-i+1}} = \frac{\partial y^{(n-i+1)}}{\partial y^{(n-i)}} = \frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}}$$

Aus der Gleichung (9) folgt daher:

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} = \frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{dx} + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} \qquad \ldots(29)$$

nd wenn man hierin nacheinander $i+1,\ i+2, \ldots n-1$ für i etzt und die erhaltenen Gleichungen addirt:

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} = \frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_{i+1}} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-1}}}{dx} + \frac{\partial f_{n-1}}{\partial y}$$

Da aber im vorliegenden Fall nach (4):

$$\frac{d \log M}{dx} = -\frac{\partial x_2}{\partial x_1} = -\frac{\partial y'}{\partial y} = -\frac{\partial f_{n-1}}{\partial y} \qquad \ldots(30)$$

, so ergibt sich wieder die Formel (28).

Ausser dieser bestehen noch andere Formeln für M, welche, e die Grundformel (29), auf dem von Jacobi eingeschlagenen ege nicht erhalten werden. Es sei hier nur beispielsweise merkt, dass man statt nach der Constante c_i, welche in der ntegralgleichung zum erstenmale auftritt, nach der ihr voranenden c_{i-1} differentiiren kann.

Aus den beiden Integralgleichungen:

$$y^{(n-i+1)} = f_{i-1}(x, y, y', \ldots y^{(n-i)}, \quad c_1, c_2, \ldots c_{i-1})$$
$$y^{(n-i)} \quad = f_i \quad (x, y, y', \ldots y^{(n-i-1)}, c_1, c_2, \ldots c_{i-1}, c_i)$$

gt nämlich:

$$f_{i-1} = \frac{\partial f_i}{\partial x} + \frac{\partial f_i}{\partial y} \cdot y' + \frac{\partial f_i}{\partial y'} \cdot y'' + \ldots + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} \cdot y^{(n-i)}$$

und wenn man hier nach c_{i-1} differentiirt, so ergibt sich, weil f_{i-1} in zweifacher Weise von c_{i-1} abhängt, die Gleichung:

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} \cdot \frac{dy^{(n-i)}}{dc_{i-1}} + \frac{\partial f_{i-1}}{\partial c_{i-1}}$$

$$= \left[\frac{\partial^2 f_i}{\partial x \, \partial c_{i-1}} + \frac{\partial^2 f_i}{\partial y \, \partial c_{i-1}} \cdot y' + \ldots + \frac{\partial^2 f_i}{\partial y^{(n-i-1)} \partial c_{i-1}} \cdot y^{(n-i)}\right]$$

$$+ \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} \cdot \frac{dy^{(n-i)}}{dc_{i-1}}$$

wofür man offenbar auch

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}} + \frac{\partial f_{i-1}}{\partial c_{i-1}} = \frac{d \, . \, \frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}}{dx} + \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}$$

schreiben kann. Hieraus folgt die Relation

$$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}} - \frac{\partial f_i}{\partial y^{(n-i-1)}} = -\frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}}{dx} - \frac{\frac{\partial f_{i-1}}{\partial c_{i-1}}}{\frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}} \qquad \ldots (31)$$

welche für $i = 2, 3, \ldots n-1$ gilt.

Sie führt zu einer Formel für M, wenn man nach einander $i+1, i+2, \ldots n-1$ für i setzt und dann sämmtliche hierdurch sich ergebende Gleichungen addirt. Mit Rücksicht auf (30) findet man nämlich:

$$\frac{d \log M}{dx}$$

$$= \frac{d \log \frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}} \cdot \frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_i} \cdots \frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-2}}}{dx} - \frac{\partial f_{i-1}}{\partial y^{(n-i)}}$$

$$- \left[\frac{\frac{\partial f_{i-1}}{\partial c_{i-1}}}{\frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}} + \frac{\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{\frac{\partial f_{i+1}}{\partial c_i}} + \ldots + \frac{\frac{\partial f_{n-2}}{\partial c_{n-2}}}{\frac{\partial f_{n-1}}{\partial c_{n-2}}}\right]$$

Auch erhält man, nebenbei bemerkt, aus (29) und (31) die folgende Relation:

$$D_x \log \frac{\frac{\partial f_i}{\partial c_i}}{\frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}} + \frac{\frac{\partial f_{i-1}}{\partial c_{i-1}}}{\frac{\partial f_i}{\partial c_{i-1}}} = 0$$

welche identisch stattfindet, wenn man aus ihr c_i mittelst der Gleichung $y^{(n-i)} = f_i$ eliminirt.

Über die Erscheinungen in Geissler'schen Röhren unter äusserer Einwirkung.

(II. Abtheilung.)

Von **Edm. Reitlinger** und **Alfr. v. Urbanitzky.**

(Mit 1 Tafel und 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Die Elektro-Repulsion und Attraction bei ungeschlossenem Strom.

§. 11.

Die in der vorausgehenden Abtheilung [1] geschilderten Erscheinungen wurden beobachtet, indem der Inductionsstrom durch die Geissler'sche Röhre hindurch von einem Pole des Ruhmkorff-Apparates zum anderen ging, wobei die übrige Schliessung entweder metallische Continuität besass (§§. 6—9) oder durch eine eingeschaltete Luftstrecke noch an einer zweiten Stelle unterbrochen war (§. 10). Wurden in letzterem Falle die beiden Kugeln des angewendeten Riess'schen Funkenmikrometers so weit von einander entfernt, dass überhaupt kein Funke mehr übersprang, so hörte damit bei höheren Verdünnungsgraden in der Geissler-schen Röhre weder die Lichterscheinung selbst, noch deren Beeinflussung durch genäherte Leiter gänzlich auf; die Entladung drang in den verdünnten Raum ein und höchstens war zu deren Sichtbarkeit eine sorgfältigere Verfinsterung des Laboratoriums nöthig. Hierbei sah man an einer und derselben Drahtelektrode zugleich Büschellicht und Glimmlicht, wie man es bei alternirenden Entladungen in Geissler'schen Röhren wahrnimmt. Da in diesem Falle nicht nur die metallische Continuität, sondern der Inductionsstrom selbst auf seinem Wege zum anderen Pole unterbrochen ist, sprechen wir von einem ungeschlossenen Strome, eine Redeweise, die wir überhaupt in allen Fällen anwenden wollen, wo die Entladung, sei sie Hauptentladung oder Seitenentladung,

[1] Sitzb. Bd. LXXX., II. Abth. October-Heft 1879.

t zum zweiten Ruhmkorffpole zurückführt. Obschon auch der
schlossene Strom bei geringeren Verdünnungen Elektro-At-
ion nicht ausschliesst, so lässt sich doch im Allgemeinen
, dass man bei ungeschlossenem Strome gerade die Elektro-
lsion auffälliger und aus grösserer Entfernung bekömmt, als
schlossenem Strome.
lit grossem Vortheil wendeten wir für die Beobachtungen
ungeschlossenen Strome ausser unseren gewöhnlichen
ler'schen Röhren eine weitere von Volkert in Wien
serer Angabe verfertigte Röhre an, deren Dimensionen
n der Geissler'schen Röhre und dem elektrischen Ei die
elten. Fig. 1 der beigegebenen Tafel zeigt ihre Form; ihr
sser betrug 4·5 Ctm., ihre Länge 20 Ctm. In der Mitte
sich zwei seitliche Ansätze mit Wüllner'schen Hähnen,
zur Verbindung mit der Quecksilberpumpe, der andere
ung eines beliebigen Gases. Wir stellten mit dieser Röhre
reiche Experimente bei geschlossenem Strome an und
hierbei ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie in der vor-
en Abtheilung (§§. 8—10) beschrieben sind, insbe-
ng auch hier bei grösserer Verdünnung die Anziehung
ng über. Der genäherte Leiter übte aber die letztere
liger und bereits aus viel grösserer Entfernung aus,
ie Experimente bei ungeschlossenem Strome anstellten.
ung hierbei war meistens folgende: Der Leitungsdraht
m zweiten Ruhmkorffpole und der zweiten Drahtelek-
aus der Öse der letzteren ausgehängt und mit der
g der Gasbeleuchtung in metallische Verbindung ge-
dings untersuchten wir auch, was geschieht, wenn
eitungsdraht ganz beseitigt, wodurch dann der zweite
statt mit der Erde verbunden zu sein, isolirt ist. Da
diesem Falle die Erscheinungen im Wesentlichen
n anderen Falle fanden, nur mit dem Unterschiede,
gkeit der Lichterscheinung in der Röhre etwas ge-
bedienten wir uns in der Regel der erstangegebenen
beiden Fällen ist aber nur eine Drahtelektrode der
Ruhmkorff verbunden, während die andere mit
Röhre befindlichen Öse frei in die Luft taucht. Wir
ie erste die verbundene, die andere die freie.

Hat man die Verdünnung hinreichend weit getrieben, so erblickt man, nachdem man den Ruhmkorff in Thätigkeit gesetzt hat, in der Röhre eine Lichterscheinung, welche je nach der Stärke des Inductionsstromes mehr oder weniger hell ist. Sie rührt unverkennbar von einem Eindringen des Stromes in den verdünnten Raum durch die verbundene Drahtelektrode her. Man kann in ihr noch völlig deutlich die Farben- und Formunterschiede des Glimm- und des Büschellichtes wahrnehmen. Da man an der verbundenen Drahtelektrode bei beiden Schliessungen des Ruhmkorffapparates sowohl Glimm- als Büschellicht bemerkt, so dringt offenbar der Strom nicht nur in den verdünnten Raum der Röhre ein, sondern fliesst, nachdem derselbe an der zweiten freien Drahtelektrode keine hinreichende Fortleitung findet, auch wieder zum Inductionsapparate zurück. Dadurch entsteht an der verbundenen Elektrode der charakteristische Anblick einer alternirenden Entladung. Zur Füllung der Röhre verwendeten wir ausser Luft: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Leuchtgas. Während bei Wasserstoffgas eine Verdünnung bis 18 Mm. Druck genügte, um bei sorgfältiger Verfinsterung des Laboratoriums eine Lichterscheinung in der ganzen Länge der Röhre sichtbar zu machen, bedurfte es hierzu bei anderen Gasen stärkerer Verdünnungen. Entsprechend dem oben im Allgemeinen Gesagten nehmen wir auch in diesen Röhren bei schwächeren Verdünnungsgraden im ungeschlossenen Strome Elektro-Attraction wahr; nur zeigt sich der Umstand, ob der Öffnungsstrom des Ruhmkorff der verbundenen Elektrode positive oder negative Spannung liefert, von grösserem Einflusse, als bei geschlossenem Strome. Übrigens genügt es, den Druck im Gase unter 1 Mm. zu erniedrigen, um ausnahmslos in allen Gasen für beide Richtungen des Öffnungsstromes Abstossung durch den genäherten Leiter zu erhalten. Bei weiteren Verdünnungen wird diese Abstossung lebhafter, als je im geschlossenen Strome; die Lichtsäule drängt sich förmlich zu der vom genäherten Finger oder Leiter abgekehrten Glaswand, und Finger oder Leiter zeigen sich bereits aus grossen Entfernungen, manchmal 12 Ctm. und mehr, als wirksam.

Zum ungeschlossenen Strome zählen wir auch folgende Erscheinung. Bei geöffnetem Hahne der Versuchsröhre leuchten bei höheren Verdünnungen auch die Verbindungsröhren der Queck-

ilberpumpe, manchmal bis zur Vacuumbirne. Das Licht in der-
lben ist Büschellicht, häufig geschichtet; nur wo das Licht auf
etall trifft, sei es das Quecksilber in Probe und Birne, oder der
lddraht zur Abhaltung der Quecksilberdämpfe von der Ver-
hsröhre, nimmt man Glimmlicht wahr. Merkwürdig ist, dass
lange in den Stromkreis des Inductoriums kein äusserer Luft-
erstand eingeschaltet ist, es für die Entwicklung des Seiten-
tes in den Glasbestandtheilen der Luftpumpe günstiger ist, wenn
Drahtkathode der Versuchsröhre sich in der Nachbarschaft
die Verbindung mit der Pumpe herstellenden geöffneten
ln e r'schen Hahnes befindet, dass aber von dem Augenblicke
o ein, wenn auch sehr kleiner äusserer Luftwiderstand ein-
altet ist, das entgegengesetzte Verhalten eintritt. Es ist dann
s Auftreten des Seitenlichtes viel vortheilhafter, wenn sich
ode der Versuchsröhre in der Nachbarschaft des geöffneten
er'schen Hahnes befindet. Gerade in diesem Falle wird
eren Verdünnungen das Licht in den Glasröhren der Pumpe
ll und erstreckt sich selbst bis in die Birne, wenn deren
lungshahn geöffnet ist. Wo man aber solches abgezweigtes
licht in den Glasröhren wahrnimmt, zeigt es stets die leb-
und deutlichste Elektro-Repulsion, weicht vor dem Finger
nd zwar nicht erst bei Berührung der Glaswand, sondern
nn sich der Finger in einiger Entfernung von der letz-
indet.

§. 12.

aufe der weiteren Verdünnung tritt ein Stadium ein, bei
lie Lichterscheinung in der im vorstehenden Paragraph
nen, Fig. 1 abgebildeten Röhre uns besonderer Beach-
ig erscheint. Der diesbezügliche Anblick war in Wasser-
3 Mm. Druck, in Kohlensäure bei 0·1 Mm. Druck am
Die Fig. 1 zeigt die Erscheinung in Kohlensäure bei
ruck. Verwendet war der mittlere Ruhmkorff, 8 Smee-
nte lieferten den Strom. Die verbundene Elektrode er-
hmkorff positive Spannung, aber eine zum Ruhmkorff
nde Gegenströmung lässt sie dem Auge gleichzeitig
Glimmlicht erscheinen. Eine seitliche Abzweigung
ze der Röhre unterbricht den gleichmässigen Fort-

gang des Büschellichtes. Aber nicht die etwas andere Gestaltung des Büschellichtes in der zweiten, dem freien Ende *b* zugewandten Hälfte der Röhre, sondern eine andere Erscheinung daselbst ist es, auf welche wir zunächst die Aufmerksamkeit des Beschauers der Figur zu lenken wünschen. Zwischen dem in eine Spitze endigenden Büschellichte und der durch ein schwaches Licht gerade noch sichtbaren freien Drahtelektrode schwebt völlig frei und sowohl vom Drahte als von der Büschellichtspitze durch dunkle Zwischenräume getrennt, eine elektrisch-leuchtende Gaskugel; nach der Farbe können wir kurz sagen: eine Glimmlichtkugel.

Obschon die Anwendung des Ruhmkorffapparates die Continuität der Lichterscheinung ausschliesst, macht doch die Glimmlichtkugel auf das Auge des Beobachters den Eindruck, als würde sie fortdauernd ruhig inmitten der Röhre schweben, beiläufig wie eine Plateau'sche Gleichgewichtsfigur aus schwerlosem Öl in der entsprechenden Mischung von Wasser und Alkohol. In der That lässt die Erscheinung gar keine andere Erklärung zu, als dass die Glimmlicht ausstrahlenden Gastheilchen, die sich in der Nähe des freien Röhrenendes befinden, solche Kraftwirkungen wechselseitig aufeinander ausüben, dass sie dadurch eine kugelförmige Anordnung anstreben. Es ist nicht gerade unwahrscheinlich, dass dabei die Theilchen als negativ elektrisirt zu betrachten sind. Dadurch sind wir zur Frage veranlasst: Ist vielleicht Dr. Neef's Vermuthung wahr und strebt wirklich negative Elektricität einer Ansammlung von Theilchen eine Form zu geben und sie zu condensiren? Jedenfalls glauben wir berechtigt zu sein, der frei schwebenden Glimmlichtkugel eine fundamentale Bedeutung für die Frage zuzuschreiben, welche Kräfte zwischen Gastheilchen thätig sind und wie dieselben durch Elektricität beeinflusst werden.

Planté spricht in seinen 1879 erschienenen „Recherches sur l'électricité", p. 243, die Vermuthung aus: Spiralförmige Nebelflecken, wie sie Lord Rosse beschrieben, entstehen dadurch, dass ihr Kern einen Herd von Elektricität bilde und ein stark magnetischer Himmelskörper aus nicht allzugrosser Entfernung auf sie einwirke. Er beruft sich in dieser Hinsicht auf ein Experiment, wonach eine Wolke metallischen Oxydes, durch den elektrischen Strom von einer Elektrode losgetrennt, im Schosse der Flüssigkeit,

rin sie gebildet wird, unter dem Einflusse eines Magneten eine
belnde Bewegung in Spiralform annimmt, wobei ihre Form
z der der Spiralnebel gleicht. Wie viel näher als diese Analo-
liegt doch die zwischen der schwebenden Glimmlichtkugel
den mehr oder weniger kugelförmigen Nebelflecken? Die
tralanalyse lehrt für diese, dass sie sich im gasförmigen Ag-
itzustand befinden und dass Stickstoff und Wasserstoff ihre
glichsten leuchtenden Bestandtheile sind. Nach dem Ge-
ı bekommt man auch die Glimmlichtkugel aus solchen Gas-
ıen. Warum soll man sie also nicht für eine allerdings un-
hmal kleinere physikalische Reproduction kugelförmiger
ɔälle im Weltall halten? Auch für die Erklärung der Kugel-
dürfte die Glimmlichtkugel geeigneter sein, als das von
ş in dieser Hinsicht herangezogene Experiment (S. 142
Recherches). Bei letzterem handelt es sich um eine Flüssig-
gel, und Planté selbst beruft sich zu deren Erklärung auf
äroidale Form von Flüssigkeitstropfen, während er doch
ieits dem leuchtenden Balle des Kugelblitzes den gasför-
ggregatzustand zuschreiben muss. Diesen besitzt unsere
:htkugel, dafür gestattet aber Planté's Flüssigkeitskugel
ıahmung von der Bewegung des Kugelblitzes. Nahe liegt die
› nicht die Kugelbildung in beiden Fällen auf derselben
ıen Eigenschaft beruhe. Nun haben wir zwar bereits am
1876 die Glimmlichtkugel zuerst wahrgenommen, aber
ıüssen wir in Folge mannigfaltiger Hindernisse, die sich
'ersuchen in dieser Beziehung entgegenstellen, noch
htige Punkte, wie den Einfluss der Röhrenform auf
en der frei schwebenden Kugel oder deren magnetisches
künftigen Mittheilungen vorbehalten. Bis dahin wollen
e definitive Beantwortung der Fragen, zu denen Planté
:, verschieben.

§. 13.

wir die Glimmlichtkugel zugleich mit dem Büschel-
dem freien Ende zunächst gelegenen Röhrenhälfte
sen, so tritt uns in auffälliger Weise die Ähnlichkeit
ıterscheinung mit der eines Kometen entgegen. Es
ngen von Kometen, auf welchen Kopf und Schweif

genau so aussehen, wie in unserem Falle Glimm- und Büschellicht. Wir verwandten zwei Exemplare der beschriebenen Röhre. die sich nur dadurch unterschieden, dass beim einen die beiden Ansätze mit den Wüllner'schen Hähnen gleich lang waren. während sie beim anderen eine ziemlich ungleiche Länge besassen. Unsere Fig. 1 bezieht sich auf eine Beobachtung an letzterem Exemplare. Als dieselben Bedingungen beim ersten Exemplar, das symmetrische Ansätze hatte, erfüllt wurden, war auch die Abzweigung des Büschellichtes nach beiden Seiten gleich gross, und nun glich die Erscheinung in der Röhrenhälfte, wo sich die Glimmlichtkugel befand, ganz genau der Abbildung eines Kometen aus dem Jahre 1807: eine runde Lichtmasse, hier Glimmlichtkugel, dort Kopf, war durch einen dunklen Zwischenraum von dem mit einer Spitze beginnenden und sodann sich erweiternden Lichtstreifen, hier Büschel, dort Schweif, getrennt und in beiden Fällen theilte sich dieser Streifen in zwei symmetrische Zweige, die auf der Abbildung und in der Röhre ganz ähnlich aussahen.[1] Zum ferneren Vergleiche fügen wir in Fig. 3 eine Abbildung des Henry-schen Kometen (1873. *V.*) bei. Aber auch die Lichterscheinung in der anderen Röhrenhälfte verläugnet nicht die Ähnlichkeit mit Kometenabbildungen; nur sind es hier wieder ganz andere Formen, wie sie insbesondere auf Grundlage teleskopischer Beobachtungen dargestellt werden, welche ihre Reproduction im Kleinen durch den ungeschlossenen Strom in unserer Röhre erhalten. Überhaupt führte uns der Vergleich zahlreicher Kometenabbildungen mit den von uns studirten Erscheinungen zur Überzeugung, dass man all' die mannigfaltigen, zum Theile sehr verschiedenen und auch seltsamen Kometenformen, die man wieder gegeben findet, mittels der elektrisch leuchtenden, mit verdünnten Gasen gefüllten Röhren im Kleinen nachahmen könne, wenn man die Form der Röhren. die Elektroden mit eingeschlossen, deren Füllung und die äussere Einwirkung auf dieselben durch Magnete und Leiter je nach Bedürfniss verändert. Aber nicht die äussere Ähnlichheit der Lichterscheinungen von Kometen und Geissler'schen Röhren, sondern der innere Zusammenhang, den wir zwischen den in ihnen wirk-

[1] Nürnberger. Astronomisches Handwörterbuch. 1. Bd., Taf. XIX. Fig. 7.

en Kräften vermuthen, ist es, der unser Interesse hier am
ten beansprucht.

Bekanntlich haben Olbers und Bessel dargethan, dass die
e nicht blos eine scheinbare, sondern eine wirkliche Repul-
ıft gegen die Theilchen der Kometenschweife ausübe, und
Kenner der Mécanique céleste: Faye, Plana, Zöllner
welche seitdem über den Gegenstand geschrieben haben,
en sich im gleichen Sinne aus. Woher kömmt aber diese
sung, welches ist die dabei thätige Kraft? In dieser Rich-
ısserten schon Olbers und Bessel die Vermuthung, die
ıng zwischen Sonne und Kometenschweif-Theilchen sei
cher Natur. Es müssen daher diese beiden grossen Forscher
Begründer einer elektrischen Kometentheorie angesehen

Ihre sorgfältigste und ausführlichste Durchführung fand
ie elektrische Kometentheorie durch das 1872 erschienene
s Astrophysikers Zöllner: „Über die Natur der Kome-
ernach deutet schon das durch die Spectralanalyse be-
Selbstleuchten der Kometen auf eine elektrische Erre-
. Eine solche erklärt auch die Schweifentwicklung und
egleitenden Umstände. Dazu bedarf es nur noch der An-
ıer elektrischen Fernewirkung der Sonne. Im Unter-
n der Fernewirkung der Sonne durch ihre Schwere übt
ihre Elektricität nicht auf alle Kometentheilchen die
ndern auf die kleinsten Theilchen die grösste Beschleu-
. Daher überwiegt die Gravitation in den Kernen und
ie Kometenbahnen, während dagegen die Elektricität
auf die Dunsthüllen wirkt, welche sie vor der Sonne
cht. In solcher Weise bildet sich aus den Dunsthüllen
Sonne zurückweichende Schweif, der zugleich in der
durch Verdunstung an Ausdehnung wächst. Die ne-
ricität zerstäubender Flüssigkeitsmassen veranlasst
r Vermuthung, die freie gleichnamige Elektricität,
sich Sonne und Schweifmaterie abstossen, sei negativ.
in kurzen Schlagworten Zöllner's elektrische Ko-
Ihr trat Professor Zenker in seiner Schrift: „Über
ıchen Verhältnisse der Kometen" entgegen. Er weist
ı unbestrittenen Sätze hin, dass in allen elektrischen
ıer oben so viel positive, als negative Elektricität

frei werde und die Kraftabnahme der Elektricität im quadratischen Verhältnisse der Entfernung stattfinde. Daraus ergebe sich, dass niemals eine Fernewirkung freier Elektricität zwischen der Sonne und irgend welchen Kometentheilchen thätig sein könne, denn die Abstossung der einen Elektricität müsse durch die Anziehung der anderen genau aufgehoben werden. Eine elektrische Kometentheorie sei daher unzulässig. Um nun aber doch das Zurückweichen der Kometenschweif-Theilchen vor der Sonne zu erklären, nimmt Zenker an, jene Theilchen seien kleine Eisbälle, deren einseitige Verdampfung an der von der Sonne bestrahlten Seite durch Rückstoss ein Zurückweichen nach der entgegengesetzten, also von der Sonne abgewandten Seite bewirke. Ohne eine hinreichende Repulsivkraft anzugeben, macht diese Theorie auch das Selbstleuchten der Kometen räthselhaft. Zöllner fällt es daher nicht schwer, sie in einem späteren Aufsatze zu widerlegen. Nicht so leicht wird es aber Zöllner seine eigene elektrische Kometentheorie gegen Zenker's Einwand zu vertheidigen. Zu diesem Zwecke macht er darauf aufmerksam, dass unsere Kenntnisse von der Natur der Elektricität noch keineswegs in dem Masse als bestimmte und sicher begründete zu betrachten sind, um bei der Erklärung kosmischer Phänomene, — wo quantitativ so wesentlich von irdischen Verhältnissen verschiedene Grössen ins Spiel kommen, — in Zenker's Weise von Widersprüchen mit den Grundanschauungen der Elektricitätslehre reden zu können. Er erinnert an das von G. Wiedemann und Rühlmann erlangte Resultat, dass bei Entladungen in gasverdünnten Räumen die Anfangsgeschwindigkeit der Elektricität selbst oder der mit Elektricität geladenen Gastheilchen an positiven Elektroden grösser sei, als an negativen. Er zeigt, dass dadurch die von Zenker geläugnete elektrische Fernewirkung von einer Kugel, an welcher sich ursprünglich gleich viel positive und negative Elektricität abscheidet, nach einiger Zeit ausgeübt werden könne. Durch diese und ähnliche Bemerkungen ist er bemüht, „den grossen Spielraum zu erläutern, welcher auf dem Gebiete kosmischer Elektricitäts-Erregung und Fernewirkung nach hypothetischen Annahmen zur Erklärung beobachteter Thatsachen gestattet ist, wenn diese Thatsachen, wie z. B. die an Kometen beobachtete Repulsivkraft und Lichtentwicklung so überraschende Analogien mit bekannten elek-

:hen Erscheinungen an der Erdoberfläche darbieten." In solcher
se vertheidigt Zöllner gegen Zenker nicht so sehr die Ein-
eiten seiner speciellen elektrischen Kometentheorie als viel-
· die elektrische fernewirkende Abstossung der Kometen-
eif-Theilchen durch die Sonne überhaupt, und in seinen eigenen
:n liegt die Erwartung, es würden in dieser Hinsicht noch
aufklärende elektrische Thatsachen gefunden werden.
st nicht die Elektro-Repulsion als eine solche zu betrachten?
ht die zwischen Sonne und Kometenschweif-Theilchen thä-
ektrische Repulsivkraft dieselbe Art elektrischer Abstosssung
ssen und unter kosmischen Verhältnissen, welche die Elek-
ulsion im Kleinen ist? Diese Frage drängte sich uns bald
er ersten Wahrnehmung der Elektro-Repulsion an den
mit Br und $SnCl_2$ bezeichneten käuflichen Geissler'schen
auf, als wir an ihnen jene drei Kohlenstoff-Banden als
m wahrnahmen, die man auch im Spectrum einiger Ko-
eobachtet hatte. Obwohl wir später fanden, dass die Elek-
lsion nicht an diese Spectralanzeige gebunden sei, sondern
ı von uns der Beobachtung unterworfenen Gasen statt-
bleibt doch das erwähnte Kometenspectrum noch immer
iger Umstand zur Anwendung der Elektro-Repulsion auf
tentheorie. Denn am auffälligsten und lebhaftesten fanden
ıch in allen späteren Beobachtungen bei Kohlenstoffver-
ı, wo also die Spectralanzeige mit der der Kometen
nmt. Am deutlichsten trat uns dies beim ungeschlos-
me entgegen. Wenn wir aber die Erläuterung: ob die
zwischen Sonne und Kometenscheif-Theilchen mit der
pulsion eine und dieselbe Art elektrischer Abstossung
beim ungeschlossenen Strome einschalten, so wurden
ırch andere Umstände noch mehr, als durch den eben
ɔewogen.
ıur besitzt hier die Lichterscheinung in der Geissler-
: in ihrem äusseren Anblicke, wie schon gesagt, die
ichkeit mit einem Kometen, sondern auch die elektri-
sinnigkeit der Entladung entspricht ganz gut der
ı Abscheidung beider Elektricitäten bei der Elektri-
g der kometarischen Dunsthüllen. Dass man hier bei
ınungsgraden von 0·1 und weniger Millimeter schöne

Erscheinungen erhält, ist doch auch der kometarischen Anwendung der Beobachtungen nur günstig. Der wichtigste Umstand aber ist der, dass gerade hier die Elektro-Repulsion schon aus grösseren Entfernungen und in besonders eklatanter Weise wirkt. So ist bei der in Fig. 1 abgebildeten Lichterscheinung, auf deren auffällige Ähnlichkeit mit dem Henry'schen Kometen von 1873 und noch auffälligere mit einem Kometen von 1807 wir bereits hingewiesen haben, schon aus einer Entfernung von 12—15 Ctm. von der Glaswand eine Elektro-Repulsion bemerkbar, welche sich bei einer Entfernung von 3—4 Ctm. zu einem förmlichen Zurückfliehen des schweifähnlichen Büschellichtes vor dem genäherten Leiter bis zur entgegengesetzten Glaswand ausbildet. Fig. 2 zeigt letztere Erscheinung, wie man sie erhält mittels einer Messingkugel, welche man mit der Hand ableitend berührt hat.

Die Messingkugel repräsentirt uns hier die abstossende Sonnenkugel. Alle Argumente zu Gunsten der Annahme, die Repulsivkraft zwischen Sonne und Kometenschweif-Theilchen sei eine elektrische Fernewirkung, passen auch für diese Art elektrischer Abstossung, deren Wahrscheinlichkeit noch dadurch gesteigert wird, dass sich die experimentelle Nachahmung der kometarischen Abstossung durch Elektro-Repulsion auf eine Lichterscheinung bezieht, welche in Form und Spectrum einen Kometen im Kleinen darstellt. Was aber das Wichtigste ist, der Zenker'sche Einwand ist hier hinfällig, denn hier bedarf es überhaupt keiner selbständigen freien Elektricität auf der Sonne, sondern nur, dass dieselbe sich als ein leitender Körper in der Weise, wie die Messingkugel oder die Hand verhalte, eine Annahme, die keine Schwierigkeit darbietet.

Wir würden die Identität der kometarischen Repulsion mit der Elektro-Repulsion geradezu behaupten, wenn sich nicht zwischen dem abstossenden genäherten Leiter und dem Abbild des Kometen im Kleinen in der Röhre die Glaswand der letzeren befände. Ein Experiment der Elektro-Repulsion bei ungeschlossenem Strome ohne Glaswand zwischen Leiter und Licht dürfte auch kaum möglich sein. Dafür ist es uns aber allerdings gelungen, bei geschlossenem Strome die Elektro-Repulsion direct durch eine seitwärts genäherte Messingkugel ohne Glaszwischenwand zu bewirken, wobei wir, wie wir in einem späteren Paragraphe

h näher ausführen, im Wesentlichen ähnliche Erscheinungen
amen, wie ohne Glaswand. Hier wirkt jedoch die Elektro-Re-
ion weder aus so grosser Ferne, noch in so eklatanter Weise
beim ungeschlossenen Strome. Dennoch kann man auch diese
rungen zu Gunsten der Identität der kometarischen und der
ro-Repulsion anführen, und zwar theils indirect, theils auch
. Indirect, weil sie für das ganze Gebiet der Elektro-Repul-
findet dieselbe bei geschlossenem oder ungeschlossenem
statt, wahrscheinlich machen, dass die bezügliche Ab-
ig von der Glaswand nicht bewirkt, sondern nur quantitativ
sst werde, direct, weil man die zu Tage tretende Abstos-
mittelbar für die kometarische Repulsion beanspruchen
Var doch die Wirkung nicht geringer, als bei den von
eschriebenen Versuchen, durch welche er seine Hypothese
ermischen Abstossung der Kometenschweife durch die
unterstützen strebte.[1] Nicht die Schwäche der Wirkung,
die Zweideutigkeit des Faye'schen Versuches, der die
eit einer elektrischen statt einer thermischen Abstossung
schloss, trat seiner Anwendung in der kometarischen
gegen. Und so finden wir unsererseits auch die Erfolge,
hne Glaswand beim geschlossenen Strome bekömmt,
um es im Anschluss an dasjenige, was uns der unge-
Strom gelehrt hat, als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen,
ne und Elektro-Repulsion seien identisch.

tudium der Elektro-Repulsion und Attraction.

§. 14.

n uns der Besitz einer Quecksilber-Luftpumpe in die
t hatte, in den selbst erzeugten Geissler'schen
e Verdünnungsgrade zu erzielen, fanden wir bald,
ktro-Repulsion eine ebenso leicht und häufig zu
Erscheinung ist, als die Elektro-Attraction. Unter
den musste sich uns die Frage aufdrängen, ob
ns zufällig bereits hiehergehörige Thatsachen,
gen von leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen

[1] mptes Rendus, T. L, p. 894 u. ff. 1860.

Röhren durch genäherte Leiter vor unserer diesbezüglichen ersten Wahrnehmung (siehe I. Abth., §. 1) beobachtet worden wären. Aber trotz einer sehr sorgfältigen Prüfung, der die Geissler-schen Röhren betreffenden Mittheilungen früherer Beobachter konnten wir nur eine einzige unmittelbar hieher gehörige Beobachtung auffinden, welche von Geissler selbst herrührt. — Plücker theilt sie in seiner Abhandlung: „Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung durch gasverdünnte Räume" mit. Die §§. 62—65 dieser Abhandlung führen den Specialtitel: Ablenkbarkeit der elektrischen Lichtströmungen durch Annäherung von Leitern. [1] Daselbst heisst es: Die Ablenkbarkeit ist je nach der verschiedenen Natur der ponderablen Substanz in den Röhren sehr verschieden; sie ist namentlich sehr merkwürdig, wenn die Röhren Dampfspuren von Kieselfluorgas enthalten. Und nun beschreibt Plücker eine Beobachtung Geissler's mittelst einer solchen Röhre. Er erwähnt zunächst, dass Geissler Röhren verfertigt, welche 50—70 Ctm. lang, aus mehreren Theilen zusammengesetzt sind. Darunter sieht man auch solche, welche in der Mitte eine cylindrische Erweiterung besitzen und an deren Enden sich ein kurzer weiterer Cylinder und eine Kugel befinden, in welche Platinelektroden eingeschmolzen sind. Der mittlere Cylinder ist mit den beiden Endstücken durch zwei Röhren von verschiedener Weite im Innern verbunden, von denen die engere eine etwas weitere Thermometerröhre ist. Eine solche Röhre enthielt Kieselfluorgas; der elektrische Lichtstrom verbreitete sich in dem mittleren weiten Cylinder mit einer verwaschenen Farbe, während die Intensität des Lichtes in den beiden Verbindungsröhren intensiver war und zwar bei weitem am intensivsten in der engeren dieser beiden Röhren. Schon bei der Annäherung der Hand aus grösserer Entfernung wurde das Licht in dem mittleren Cylinder abgelenkt. Wenn man den Cylinder mit den Fingern berührte, wurde das Licht bald zu den berührten Stellen hingezogen und concentrirte sich daselbst, bald floh es von den berührten Stellen, indem zugleich breite dunkle Schichten die Lichtströmung in dem Cylinder unterbrachen. Bei einer Commutation des Ruhm-

[1] Pogg. Ann. Bd. 104, p. 121, 1858.

f'schen Apparates trat immer die entgegengesetzte Erschei-
auf. Die beschriebenen, sehr auffälligen Erscheinungen
en einen inneren Widerspruch einschliessen, fährt Plücker
wenn zu beiden Seiten des mittleren Cylinders alles sym-
ch wäre. Nun sind aber sowohl die Spannungen an den
Enden verschieden, als auch, wie oben erwähnt, die beiden
dungsröhren ungleich weit. Nach Plücker überzeugte
ch, dass im ersteren Umstande nicht der Grund der Er-
ng lag und konnte ihn daher nur im zweiten suchen;
m „ergab es sich wirklich, dass das Licht in dem mitt-
ylinder durch die Hand entweder angezogen oder ab-
n wird, je nachdem die positive Lichtströmung aus der
oder engeren dieser beiden Verbindungsröhren in den
mittleren Cylinder eintritt". Wir haben so ausführlich
mit der Leser sehe, dass es sich hier um eine sehr com-
rscheinung handelt. Schon dass die Beimischung von
rgas für wesentlich gehalten wird, legt die Auslegung
möge der ungleichen Ablenkbarkeit der verschiedenen
en Materie würden dunkle Theile der elektrischen
dem Finger stärker zugebogen als helle; bildeten sich
e beim Fliehen des Lichtes vor den durch den Finger
Stellen breite, dunkle Schichten im Lichte selbst. Auch
rschiedene Weite der Nachbarröhren Anziehung oder
bewirken sollte, musste die Erscheinung als eine zwar
ge, aber doch nur als eine unter ganz besonderen
der Gasmischung und Röhrenform dem Auge sich
secundäre betrachten lassen. Diese Ansicht scheint
it allen späteren Lesern der beschriebenen Beobach-
zu haben, da Niemand die Erscheinung verfolgte.
würde andernfalls Plücker, welcher den wichtigen
des elektrischen Lichtes von dem übrigen in der
ien Röhre sichtbaren entdeckt hat, sicher auch con-
dass das magnetische Licht sich dem Finger weder
egt, was er jedoch nicht that. Nach dem Gesag-
die beschriebene Beobachtung allerdings wahr-
zufällige Wahrnehmung der Abstossung elektri-
mungen in Geissler'schen Röhren durch genä-
ohne dass aber Jemand hierin das von uns auf-

gefundene Gebiet der Elektro-Repulsion erblickte oder bei der Complicirtheit der Umstände und Bedingungen auch nur erblicken konnte.

Ebenso wenig kann man das schon im vorhergehenden Paragraph erwähnte, 1860 angestellte Experiment Faye's, welches die abstossende Kraft glühender Flächen darlegen sollte, als speciellen Fall der Elektro-Repulsion ansehen. [1] Die Absicht dieses Experimentes ging dahin, Faye's thermische Theorie der Repulsivkraft zwischen Sonne und Kometenschweif-Theilchen zu unterstützen. Aber um hiebei mit Materie kometarischer Dichtigkeit, so drückt er selbst sich aus, zu operiren und dieselbe sichtbar zu machen, bedarf er der Entladung des Ruhmkorff-Apparates durch einen luftverdünnten Raum. Er bedient sich hiezu eines eigenthümlichen Recipienten. In demselben fliesst ein horizontaler, elektrischer Lichtstrom zwischen zwei Metallkugeln. Von unten her ist an diesen ein Platinplättchen herangebracht. Wird dieses Platinplättchen zur Rothglühhitze erwärmt, so wölbt sich über demselben eine dunkle Kuppe, die in den Lichtstrom einschneidet. Sie unterscheidet sich aber hiebei vom dunkeln Raum zwischen negativer Elektrode und geschichtetem Lichte dadurch, dass die Schichten des ursprünglichen Lichtes senkrecht gegen das Plättchen bleiben, fügt Faye bei. Daher glaubt er die dunkle Kuppe nicht durch Seitenentladung, wie ihm insinuirt wurde, erklären zu sollen, sondern findet sie seinen Erwartungen entsprechend. Vergrössere sie sich doch auch noch mit der Vermehrung der Hitze des Plättchens.

Haben wir es nun hier mit einem Falle der Elektro-Repulsion zu thun? Merkwürdig bleibt in diesem Falle, dass Faye die dunkle Kuppe erst nach Erhitzung des Plättchens wahrnimmt. Wir bekamen einen analogen dunkeln Raum an einer kalten Messingkugel, die wir seitlich an den elektrischen Lichtstrom gebracht hatten und auch bei uns blieben die Schichten in ihrer Lage. (Vergl. §. 16.) Da aber Faye zu seiner Beobachtung erst der Erhitzung bedurfte, so kann man dieselbe nur unter der Annahme durch Elektro-Repulsion erklären, dass letztere durch Erhitzung des den Lichtstrom tangirenden guten Leiters wesentlich vermehrt

---

[1] Comptes Rendus T. L, p. 894. 1860.

rde. Diese Annahme experimentell zu prüfen, fehlte uns bisher
geeignete Apparat.

Sollte sie sich bestätigen und sich überhaupt ergeben, dass
e's Beobachtung sich durch Elektro-Repulsion erkläre, so
te man in ihr bei ihrer ganz anderen Absicht und ursprüng-
ı Auslegung doch keineswegs eine Anticipation der Elektro-
sion erblicken, sondern nur eine früher gemachte Wahr-
ıng, die ihre Erklärung durch einen späteren Fund erhielt,
B. seinerzeit der Rotationsmagnetismus durch die Induction.

§. 15.

enn aber nun, wie wir gefunden haben, Abstossung und
ng der leuchtenden Gassäulen in Geissler'schen Röhren
enäherte Leiter, oder, wie wir kurz sagen, Elektro-
n und Attraction, gleich häufige Erscheinungen sind, wie
ir beide zu erklären? Wie eingangs erwähnt (I. Abth.,
die Elektro-Attraction längst bekannt und wurde durch
zwischen der Lichtsäule und dem genäherten Finger
uf die Elektro-Repulsion lässt sich diese Erklärung aber
enden. Denn eine Influenz zwischen Gassäule und
n Leiter kann nur Anziehung, jedoch nicht Abstossung
Es müsste denn sein, dass durch einen sehr verdünn-
henraum hindurch die Vertheilungswirkung im ent-
zten Sinne stattfände, als bei höherer Dichtigkeit, und
hnlicher Unterschied, wie er bei der magnetischen
swirkung an die chemische Verschiedenheit der dem
terworfenen Körper geknüpft ist, bei der elektrischen
wirkung an verschiedene Grade der Verdünnung
ei. Trotz der inneren Unwahrscheinlichkeit einer
ahme und obschon sie unsere Beobachtungen der
lsion nur unter der weiteren, sehr unwahrschein-
pothese erklärt hätte, es finde der Übergang von
zur anormalen Influenz für chemisch verschiedene
m verschiedenen Grade ihrer sehr hohen Verdün-
llten wir doch noch überdies einige Versuche zu
n, die uns aber bestätigten, dass zwischen einem
örper und einem genäherten Leiter auch bei
Verdünnungen des Zwischenraumes nur normale

Influenz anzunehmen sei. Unter diesen Umständen lässt sich aber die Elektro-Repulsion durch directe Influenzwirkung zwischen der elektrisirten Gassäule und dem genäherten Leiter nicht erklären.

Ebenso wenig ist dies aber durch Voltainduction möglich. Die Elektro-Repulsion gelingt sehr gut mittelst einer verhältnissmässig kleinen Metallkugel, die durch eine auf die Lichtsäule in der Geissler'schen Röhre senkrecht gestellte Drahtleitung mit der Erde verbunden ist. In diesem Falle müsste der inducirte Strom die leuchtende Gassäule, die man nach Analogie der magnetischen Erscheinungen für elektrodynamische Kräfte als einen vollkommen biegsamen Leitungsdraht anzusehen hat, nicht symmetrisch von sich zu entfernen suchen, sondern er müsste vor und nach der Kreuzungsstelle seiner verlängerten Richtung mit der Stromrichtung in der Geissler'schen Röhre eine verschiedene Wirkung ausüben, was den Thatsachen widerspricht, abgesehen davon, dass unter den angegebenen Verhältnissen schon das Zustandekommen eines irgendwie wirksamen Inductionsstromes nur durch willkürliche und unwahrscheinliche Hilfshypothesen begreiflich gemacht werden könnte. Dazu kommt noch, dass die Annahme, die Elektro-Repulsion rühre von directer Voltainduction zwischen der Gassäule und dem genäherten Leiter her, mit dem Übergange der Elektro-Attraction in die Elektro-Repulsion, wie wir ihn bei steigender Verdünnung wahrnehmen, geradezu in Widerspruch tritt, denn darnach würde gerade dann die Voltainduction sich wirksam zeigen, wenn der Strom in der Gassäule abnimmt und deren elektroskopische Spannung zunimmt. Allerdings macht es der gleiche Übergang auch umsomehr zum Räthsel, warum die Elektro-Attraction, wenn sie von Influenz zwischen der Gassäule und dem Leiter herrührt, mit der Verdünnung bei eher günstigeren als ungünstigeren Bedingungen zu einer solchen Influenz in die Elektro-Repulsion, also in eine, die Influenzwirkung geradezu ausschliessende Erscheinung übergeht. Dieselben Schwierigkeiten, wie der Übergang der Elektro-Attraction in Elektro-Repulsion durch gesteigerte Verdünnung, bietet auch dieser Übergang dar, wenn er durch eingeschalteten äusseren Luftwiderstand bewirkt wird; denn auch hier nimmt der Strom ab und erhöht sich die elektroskopische Spannung, während an die Stelle der Anziehung Abstossung tritt.

Unter solchen Umständen war es nicht von vornherein ver-
'ch, die Möglichkeit ins Auge zu fassen, es habe die hohe
innung, durch welche man die Repulsion herbeiführte, Ge-
ieit zur Entdeckung einer bisher unbekannten Repulsivkraft
en, welche zwischen genäherten festen Körpern und höchst
nten Gasen wirkt. Dadurch wurde Influenz und Volta-
on zur Erklärung der Elektro-Repulsion gleich entbehrlich
ch der letzterwähnte Widerspruch löste sich: Die Elektro-
on rührte von gewöhnlicher Influenz her, wurde aber bei
ler Verdünnung von der neuen Repulsion überwogen.
annten jedoch bald, dass eine solche Annahme unzulässig
lass in der That auch die Repulsion des Lichtstromes in
r'schen Röhren durch genäherte Leiter ebenso wie die
n elektrischer Natur sei, dass man also in beiden Fällen
send von Elektro-Attraction und -Repulsion spreche.
berzeugten uns folgende Versuche: 1. Wenn man der
r'schen Röhre Isolatoren, z. B. Ebonitplatten, Glas-
stangen unter denselben Umständen nähert, wo ein
hafte Repulsion ausübt, so nimmt man keine Wirkung
Wenn die leuchtende Gassäule vor dem genäherten
tlich zurückweicht, so kann man diesen mit Erfolg
nicht allzugrosse isolirte Metallkugel, z. B. von 1·5 Ctm.
er ersetzen und bekommt auch dann noch eine gut
lektro-Repulsion. Diese wird aber in deutlich bemerk-
verstärkt, wenn man die isolirte Metallkugel mit
tend verbindet, was man in diesem Falle ganz zweck-
h eine Drahtleitung zum nächsten Gasrohre bewirkt.
der hergestellten Verbindung weicht die schon früher
Lichtsäule neuerlich um ein bemerkbares Stück vor
ten Leiter zurück.

eiden Versuche überzeugten uns nicht nur, dass die
lsion ebenso wie die Elektro-Attraction elektri-
sei, sondern machten uns auch sehr wahrscheinlich,
elektrische Vertheilungswirkung auf dem genäherten
ehe. Letzteres wird uns durch folgenden Versuch
n man statt der oben erwähnten eine verhältniss-
Metallkugel nimmt und diese noch überdies mit
von grösserer Ausdehnung, z. B. dem positiven

Conductor einer grösseren Winter'schen Elektrisirmaschine mit Ring in Verbindung gesetzt hat, so tritt schon ohne Erdleitung ein so starkes Zurückweichen der Lichtsäule ein, dass auf die spätere Herstellung einer solchen keine weitere merkbare Vermehrung desselben folgt. Hier genügt eben schon vorher die Vergrösserung des Leiters zur vollständigen Vertheilungswirkung.

§. 16.

Aus dem vorhergehenden Paragraph ergab sich, dass die von uns Elektro-Repulsion genannte Erscheinung wirklich elektrischer Natur sei und dass ihr höchst wahrscheinlich eine Vertheilungswirkung am genäherten Leiter vorangehe. Noch ist aber die Schwierigkeit nicht beseitigt, dass hiebei eine Vertheilungswirkung zu einer Abstossung führt. Fasst man diese Abstossung als die Folge einer directen Vertheilungswirkung zwischen Gassäule und genähertem Leiter auf, so ist sie nach allen bisherigen Vorstellungen und Gesetzen der Elektricität unerklärlich. Daher sieht man sich genöthigt, jede Möglichkeit ins Auge zu fassen, durch welche man eine so seltsame und unseren früheren Erfahrungen so wenig entsprechende Annahme vermeiden könnte. Zwischen der Lichtsäule und dem Leiter befindet sich die Glaswand der Röhre; vielleicht übt die Influenz zwischen Lichtsäule und genähertem Leiter einen solchen Einfluss auf die Vertheilung und Strömung der Elektricität an der Glaswand, dass dadurch bei geringerer Verdünnung ein Heranbiegen und bei grösserer Verdünnung ein Hinwegbiegen der Lichtsäule von der zwischen ihr und dem Leiter befindlichen Glaswand eintritt. Indirect böte dies sodann auch die Erscheinung der Anziehung und Abstossung durch den Leiter dar. Aber auch in dieser Weise ist sowohl die Abstossung selbst, als auch der Übergang der Anziehung in die Abstossung nicht ohne willkürliche und complicirte Zusatzhypothesen begreiflich zu machen.

Am einfachsten ist es noch, wie es von beachtenswerthen Seiten vorgeschlagen wurde, sich an der Innenseite der Glaswand die Bildung einer Kathode vorzustellen, bei geringer Verdünnung überwiegt die Anziehung zwischen Lichtsäule und Leiter durch Influenz, bei grösserer Verdünnung aber erzeugt die

hode den bekannten dunkeln Raum zwischen ihr und dem
chellichte und bewirkt das Zurückweichen des letzteren.
ächst wollen wir bemerken, dass man öfters aus grösserer
e ein Zurückstossen der Lichtsäule durch den Finger wahr-
ıt und zwar ohne jede die Annahme einer Kathode an der
en Glaswand unterstützende Nebenerscheinung, sodann aber
laswand selbst berührt und gerade jetzt, während man an
nenseite derselben deutlich Kathodenlicht sieht, ein Heran-
der positiven Lichtsäule an den Finger beobachtet. Doch
uns dies mehr ein scheinbarer als ein wirklicher Wider-
mit obiger Annahme, welcher sich durch hinreichende
sichtigung der beim Berühren auftretenden Seitenentladung
ırfte.

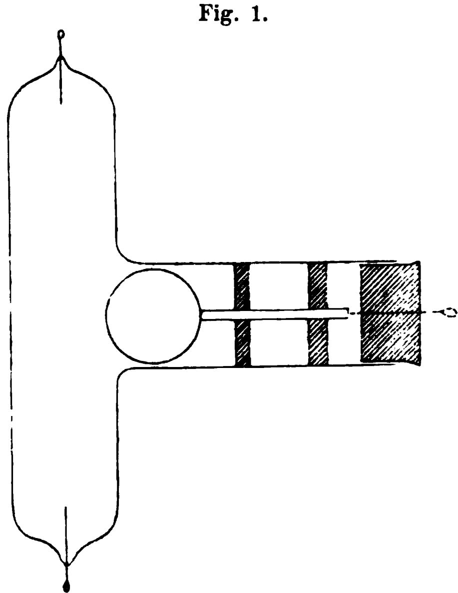
derseits ist es gerade der Umstand, dass Seitenentladun-
tehen, der die experimentelle Beantwortung der Frage,
laswand Bedingung für die Elektro-Repulsion ist oder
hr erschwert. Schon im Frühjahre 1876 stellten wir
liche Versuche mit einem elektrischen Ei an. Der elek-
ichtstrom ging in horizontaler Richtung zwischen zwei
ıgeln und mit einer dritten nahten wir von oben. Schon
kamen wir Resultate, die uns mit den in §. 14 an-
von Faye beobachteten übereinzustimmen schienen.
ı Faye's Experimente Anticipationen der Elektro-
so bedurfte es überhaupt keiner Zwischenwand aus
ıen dem Lichte und dem Leiter, um Elektro-Repulsion
ren.

h gelangen uns aber Versuche, die jeden Zweifel be-
eigten, dass Elektro-Repulsion auch dann stattfinde,
iter in den luftverdünnten Raum, worin sich die Licht-
t, hineintaucht und also zwischen ihm und der letz-
Glaswand liegt.

lienten uns dabei zweier Röhrenformen. Die erste
das seitliche Ansatzrohr, worin die Messingkugel
rahtstift und zwei Korke befestigt ist, in der Mitte,
g. 2) nahe der einen Elektrode. — In beiden Fällen
che Ansatzrohr durch einen Kautschukstöpsel ver-
luftdichte Verschluss wurde durch eine Siegellack-
ı Stöpsel hergestellt. Wir begannen mit einem

Experimente in der ersteren Röhre. Die Kugel grenzte an die Lichtsäule. Hier bekam man nach Eintritt höherer Verdünnungsgrade

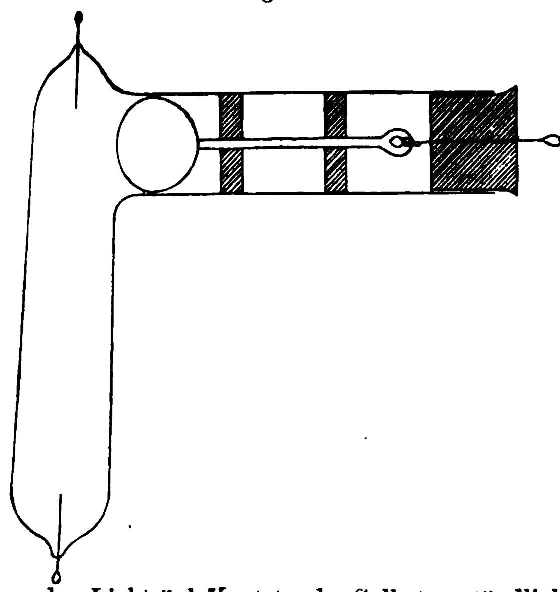
Fig. 1.



an der Kugel genau dieselbe Erscheinung, welche Faye am glühenden Platinblech wahrgenommen hatte. Eine dunkle Hülle wölbte sich um die der Lichtsäule zugewandte Seite der Kugel und schnitt in die Lichtsäule ein. Wir wiederholten das Experiment, nachdem wir einen Leitungsdraht zur Kugel luftdicht in den Kautschukstöpsel eingesetzt hatten. (In Fig. 1 punktirt angedeutet.) Wir bekamen wieder eine dunkle Hülle um die Kugel, genau wie oben. Sie vergrösserte sich, wenn man den durch den Kautschukstöpsel herausragenden Draht ableitend berührte. Doch nahm man hiebei keine Seitenentladung wahr und behielten die Schichten in der Röhre ihre ursprüngliche Richtung, d. i. senkrecht gegen die Öffnung des Ansatzrohres, worin sich die leitende Kugel befand, bei. Noch unzweideutiger waren die Versuche mit der zweiten Röhre (Fig. 2). Liess man auch hier die Kugel an das Büschellicht grenzen, so schnitt sie nicht nur eine dunkle Hülle in dasselbe ein, sondern war ein förmliches Abbiegen des Büschellichtes bemerkbar. Berührte man nun die durch den Kautschukstöpsel gehende Drahtzuleitung der Kugel, so stiess letztere die Lichtsäule um ein weiteres Stück zurück. Sehr deut-

ich konnte man dies machen, wenn man den Draht wiederholt
erührte und ausliess, wodurch ein förmliches Hin- und Her-

Fig. 2.



ken der Lichtsäule entstand. Selbstverständlich bekam
se Beobachtungen von Elektro-Repulsion erst bei höheren
ungsgraden. Bei geringeren konnte man Elektro-Attrac-
achten und war überhaupt bei dieser Anordnung in der
onstatiren, dass hier ohne Glaszwischenwand im Wesent-
selbe Gang der Erscheinungen stattfinde, wie mit einer
nd dass auch ohne deren Dazwischenkunft Elektro-
in Elektro-Repulsion übergehe. Auch in diesem Falle
itenentladungen erst bemerklich, als wir die Kugel
ie Ansatzröhre zurückzogen, wo aber gleichzeitig auch
hkeit der Erscheinungen sehr rasch abnahm. Um
dnisse auszuschliessen, fügen wir aber noch bei, dass,
jenen Fällen, wo die Kugel an die Lichtsäule grenzt,
ir hätten keine Seitenentladung bemerkt, wir damit
nicht definitiv in Abrede stellen wollen, unsere
ur, unser Beobachtungsresultat mitzutheilen.

n vorstehenden Versuchen ist also die Glaszwischen-
Elektro-Repulsion keine unentbehrliche Bedingung
lärung kann nicht aus dem Verhalten der Glaswand

abgeleitet werden. Dies ist nun allerdings geeignet, ihr Interesse für Physik und Kometenlehre zu steigern, aber die oft berührte Schwierigkeit, eine Abstossung durch Vertheilungswirkung zu erklären, tritt um so deutlicher entgegen. Ein Gedanke, der sich uns ziemlich früh bei unseren Untersuchungen in dieser Hinsicht darbot, ist folgender: Sollten nicht die eigenthümlichen, von uns beobachteten Erscheinungen daher kommen, dass die durch Influenz auf dem Leiter angesammelte freie Elektricität in Wechselwirkung mit strömender in der Lichtsäule tritt. Hierin aber die vollständige Auflösung des Räthsels zu suchen, wurde uns durch folgende Experimente unwahrscheinlich.

Im vorigen Paragraphe erwähnten wir, dass genäherte Isolatoren weder Anziehung noch Abstossung bewirken. Hierin wird nun nichts geändert, wenn wir die Isolatoren, z. B. eine Glas- oder Siegellackstange durch Reiben so stark als möglich elektrisch machen. Ebenso wenig übt es auf die Elektro-Attraction und Repulsion einen Einfluss, wenn wir der leitenden Metallkugel, mittelst welcher wir anziehen oder abstossen, freie Elektricität, sei diese positiv oder negativ, zuführen. Auch bei der Elektro-Repulsion ohne Glaszwischenwand machten wir diese Beobachtung, obschon wir in diesem Falle während der Elektricitätszufuhr sogar ein Ausströmen von Elektricität an der Messingkugel im Ansatzrohre wahrnehmen konnten.

Doch glauben wir, dass zu den Bedingungen der Elektro-Repulsion ein Zusammenwirken elektrostatischer und dynamischer Zustände gehöre. Aufklärend sind in dieser Hinsicht Versuche, die wir mit einer höchst beweglichen Elektrode anstellten. Verfertigt war dieselbe aus einem ungefähr 2 Mm. breiten Streifen unechten Blattgoldes oder -Silbers. Dieser wird mittelst eines Platinhäckchens in die gleichfalls häckchenartige Platinelektrode am oberen Ende einer vertical aufgestellten, cylindrischen Röhre eingehängt. Die Länge dieser Röhre beträgt 20 Ctm., ihr Durchmesser 5 Ctm. Die zweite Elektrode bildet ein gerader Platindraht wie bei gewöhnlichen Geissler'schen Röhren. Man nähert dem Streifen, bevor noch der Strom geschlossen ist, eine geriebene Glas- oder Harzstange und lenkt ihn dadurch sehr deutlich aus der verticalen Lage ab. Nun schickt man den Inductionsstrom durch den Streifen und er kehrt in seine verticale Lage

zurück und verharrt unempfindlich in derselben, wie die stromdurchflossene Lichtsäule in unseren früher angegebenen Versuchen. Dagegen ist der Streifen aber keineswegs unbeweglich gegen genäherte Leiter und tritt mit diesen noch in deutliche, statische Wechselwirkung, allerdings nur in eine solche, welche zu Anziehung führt.[1]

Eine fernere Bedingung der Elektro-Repulsion ist nach unserer Ansicht die Discontinuität der Entladung. Nicht dass jene an das Spiel eines Unterbrechers gebunden wäre, denn schon bald nach unserer ersten Wahrnehmung mittelst des Ruhmkorff-apparates erhielten wir Elektro-Repulsion auch mittelst der Holtz'schen Maschine. Und auch mit der zweischeibigen, Winter'schen Elektrisirmaschine, welche die zweite physikalische Lehrkanzel der Wiener technischen Hochschule besitzt, erzielten wir dieselbe. Wenn wir die Entladung der Elektrisirmaschine von einem Conductor zum anderen durch eine Geissler'sche Röhre gehen liessen, so zeigte letztere bei höheren Verdünnungen, z. B. 0·1 Mm. Druck, ein Zurückweichen der Lichtsäule vor dem genäherten Finger. Dennoch glauben wir die Überzeugung aussprechen zu können, dass die Elektro-Repulsion an die Discontinuität der Entladung gebunden sei, umsomehr, da nach Hittorff nicht einmal Elektro-Attraction bei continuirlicher Entladung stattfindet, sondern diesfalls das leuchtende Gas gegen die genäherte Hand ganz indifferent bleibt;[2] und zwar stellen wir uns vor, sowohl für Elektro-Attraction als Repulsion sei eine rhythmische Übereinstimmung der Influenz mit dem discontinuirlichen Gange der Entladung nothwendig.

---

[1] Näheres über unsere Versuche, mit einem solchen, äusserst beweglichen Streifen, ferner mit einem ähnlichen Doppelstreifen und endlich mit zwei an getrennten Platindrähten befestigten solchen Streifen behalten wir einer späteren Mittheilung vor. Hier wollen wir nur noch erwähnen, dass wir sowohl noch beim einfachen Streifen, als auch beim Doppelstreifen ein wesentlich verschiedenes Verhalten wahrnahmen, je nachdem die Verbindung mit dem positiven oder negativen Spannungspole des Ruhmkorff-apparates hergestellt war, insbesondere stiessen sich beim Doppelstreifen die beiden negativen Parallelstreifen viel stärker und in anderer Weise ab, als die beiden positiven.

[2] Wiedemann, Annalen d. Physik u. Chemie, N. F., Bd. VII, p. 566.

Wie können wir uns aber die Elektro-Repulsion erklären? Zunächst glauben wir, wirkt das Lichtbüschel durch Influenz auf den genäherten Leiter und sammelt daselbst an der der Röhre zugewandten Seite negative Elektricität an. Bei geringerer Verdünnung wirkt diese anziehend auf das positive Büschellicht zurück; bei grösserer Verdünnung macht sich aber eine eigenthümliche Abstossung geltend, die nicht nur durch einen der Röhre von aussen genäherten Leiter infolge der Wechselwirkung zwischen ihm und dem Büschel, sondern auch durch die Kathode in der Röhre gegen Büschellicht ausgeübt wird. Die experimentelle Entdeckung letzterer Abstossung einer Kathode in sehr verdünnten Räumen gegen Büschel- oder Anodenlicht theilte Hittorff mit in seiner wichtigen Abhandlung: „Über Elektricitätsleitung in Gasen". Diesbezügliche Thatsachen enthalten die Nummern 45 bis 46.[1] In Nr. 46 sagt Hittorff von dem durch eine benachbarte Kathode abgebogenen positiven Lichte: „Auf diese Weise gewinnt es auf dem kürzesten Wege grössere Abstände und bekömmt ganz das Aussehen, als ob es von der Kathode nach den Wandungen des Kolbens geblasen würde." Nach unserer Ansicht findet hier wirklich Abstossung statt und zwar nach demselben generellen Schema, das uns die Elektro-Repulsion kennen lehrte. Daher betrachten wir das von Hittorff beobachtete Wegblasen des positiven Büschellichtes von der Kathode, das unter Umständen bis zur Unterbrechung des Stromes führen kann, als speciellen Fall der Elektro-Repulsion, ähnlich wie die Voltainduction, welche im Allgemeinen gegen eine zweite benachbarte Drahtspirale ausgeübt wird, auch den speciellen Fall des Extrastromes umfasst, wo sie zwischen den einzelnen Windungen der ersten, vom ursprünglichen Strome durchflossenen Drahtspirale thätig ist. Gemeinsam ist beiden Abstossungen, dass sie erst bei hoher Verdünnung sichtbar werden, mit letzterer aber augenfällig zunehmen. In diesem Umstande erblicken wir auch die Erklärung für die merkwürdige Thatsache, dass durch fortgesetzte Verdünnung Elektro-Repulsion an die Stelle von Elektro-Attraction tritt.

Eine nähere Beleuchtung des Zusammenhanges zwischen den Beobachtungen von Hittorff, Goldstein, Spottiswood,

---

[1] Pogg. Ann. Bd. 136, pag. 209.

okes und Anderen mit unseren muss bis auf jene Stelle dieser
heilungen verschoben werden, wo wir bereits auch über unsere
bachtungen bezüglich der magnetischen und Phosphorescenz-
heinungen, die hierbei in Betracht kommen, berichtet haben
len.

§. 17.

In §. 10. (1. Abth.) wurde gezeigt, dass höhere Verdünnung
er Versuchsröhre und Einschaltung eines äusseren Luftwider-
des im Schliessungsbogen des Inductionsstromes sich wechsel-
g ergänzen, um Elektro-Repulsion herbeizuführen, oder auch
in der Kathode und gegenüber dem die Röhre berührenden,
ssenden Finger grünes Licht im Glase zu erzeugen. In beiden
n ändert sich gleichzeitig die Stromstärke und der Entla-
svorgang. Die Veränderung des letzteren entzieht sich vor-
r exacter Beurtheilung und ebenso dessen Zusammenhang mit
tro-Attraction und Repulsion. Die Stromstärke aber lässt sich
Iilfe eines Galvanometers bestimmen. Auch der Verdünnungs-
in der Röhre und die äussere, eingeschaltete Luftstrecke
n sich messen. Wir beschlossen daher am Anfange des Stu-
ahres 1876/7 alle hier möglichen, messbaren Variationen
nehmen und gleichzeitig das Verhalten der Lichtsäule gegen
herte Leiter nebst etwa bemerkbaren, interessanten Neben-
einungen zu studiren. Da wir über den Einfluss jener Um-
le, deren Veränderungen gemessen wurden, umsomehr zu er-
n hofften, je einfacher die übrigen Umstände waren, so be-
en wir uns durchwegs bei diesen Versuchen jener einfachen,
drischen Röhren von 25 Ctm. Länge und 18 Mm. Breite, mit
illner'schen Hähnen, der eine zur Verbindung mit der Luft-
e, der andere zum Gaseinlass, deren wir bereits in §. 7 (1.
.) gedacht haben. Die Dichtigkeit der dem Versuche unter-
nen Gase variirten wir vom Beginne der leuchtenden Ent-
g bis an die äussersten Grenzen der Verdünnung, wo noch
n hindurchging; bezüglich der eingeschalteten Luftstrecke,
ir mittelst eines Riess'schen Funkenmikrometers bestimm-
achten wir in kleinen Intervallen alle Veränderungen durch,
einer Luftstrecke bis zu einer solchen, wo kein Funke mehr
prang, also in der Röhre die Erscheinung des ungeschlos-
Stromes eintrat.

Solche umfassende Versuchsreihen stellten wir in Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure an. Wir verwandten auf dieselben die grösste Sorgfalt und Mühe, und scheuten auch öftere Wiederholung derselben Beobachtungen nicht, um sichere Resultate zu erzielen. Da bereits eine einfache, aber vollständige Versuchsreihe, wie wir sie vornahmen, infolge der Variation des Barometerstandes in der Röhre und der Schlagweite am Funkenmikrometer zwischen 150—200 Beobachtungen umfasste und die Reinheit des Gases dabei wiederholte, stundenlange Füllungen und Entleerungen bedurfte, so erforderte jede solche Versuchsreihe mehrtägige Arbeit, und man wird es begreiflich finden, dass diese Experimente, die Wiederholungen mit inbegriffen, beinahe die ganze, uns zu Forschungszwecken zu Gebote stehende Zeit des Studienjahres 1876/7 in Anspruch nahm.

Die Anordnung bei diesen Versuchen war folgende: Eine der beiden cylindrischen Röhren mit Wüllner'schen Hähnen, welche durch Einschliff mit der Gabel der Quecksilberluftpumpe luftdicht verbunden waren (vergl. §. 7, 1. Abth.), wurde in den Schliessungsbogen des Inductionsstromes eingeschaltet. Auf der einen Seite befand sich zwischen der Drahtelektrode und dem Ruhmkorffpol ein Riess'sches Funkenmikrometer und auf der anderen ein Galvanometer. Am Riess'schen Funkenmikrometer waren wir im Stande Hundertstel Millimeter direct abzulesen, da dessen Scala in halbe Millimeter und der Kopf seiner Mikrometerschraube in 50 Theile getheilt war. Als Galvanometer benützten wir einen sogenannten Thermo-Multiplikator, dessen astatisches Nadelpaar an einem Coconfaden aufgehängt war. Die Anzahl der Grade, um welche die Nadel ausschlug, war verschieden, je nachdem der Ruhmkorff im einen oder im anderen Sinne geschlossen wurde. Dieser Unterschied rührte von der Assymetrie unserer Anordnung her; eine solche war aber schon durch die Art und Weise begründet, wie die Versuchsröhre mit der Gabel der Luftpumpe verbunden war. Wir machten jederzeit beide Ablesungen, dadurch gab uns jede Schliessung vergleichbare Resultate, welche wir durch die der anderen kontroliren konnten.

Der in den §§. 6 und 8—10 (1. Abth.) geschilderte, allgemeine Gang der Erscheinungen bestätigte sich in allen diesen Versuchen; auch ergab sich bei dem Umfange, in welchem wir

den Druck in der Versuchsröhre und den aussen eingeschalteten Widerstand veränderten, Elektro-Repulsion als eine mindestens ebenso leicht und häufig zu beobachtende Erscheinung als die so lange allein bekannte Elektro-Attraction. Der Vergleich des Barometerstandes in der Versuchsröhre mit der Stromstärke zeigte, dass die zunächst bemerkliche Verminderung des Widerstandes mit der Verdünnung bald ihre Grenze findet und dass der Wendepunkt, von wo an die weitere Verdünnung den Widerstand wieder vermehrt, in allen Gasen schon bei einigen Millimetern Druck, also bei verhältnissmässig geringen Verdünnungen eintritt. Der Betrag des Druckes an diesem Wendepunkte ist je nach der chemischen Beschaffenheit des Gases verschieden. Noch mehr macht sich der Einfluss der chemischen Verschiedenheit der Gase bemerkbar, wenn man die Veränderungen des Druckes in der Röhre, des äusseren Luftwiderstandes und der Stromstärke mit den gleichzeitig beobachteten Anziehungen und Abstossungen der Lichtsäule durch den genäherten Leiter, also mit den Veränderungen der Elektro-Attraction und Repulsion, vergleicht. Trotz unserer sehr zahlreichen Versuche kamen wir nicht wesentlich hinaus über die wiederholt erwähnte, allerdings allgemein feststehende Thatsache, dass Elektro-Repulsion durch Verdünnung in der Röhre und äusseren Luftwiderstand, die sich hierbei wechselseitig ergänzen und unterstützen, begünstigt und herbeigeführt wird. Wir waren nicht im Stande andere, gemeinsame Gesetze oder Gesichtspunkte für die verschiedenen Gase kurz zu formuliren. Um aber doch unsere Leser mit den in diesem Paragraphe besprochenen, umfangreichen Versuchsreihen nach Möglichkeit bekannt zu machen, fügen wir in einem Anhange beispielsweise zwei Versuchsreihen in genauer Copie unserer Beobachtungsprotokolle bei und wählen dazu Wasserstoff und Kohlensäure als typische Repräsentanten von ebenso verschiedener Beschaffenheit als Wirkung.

ANHANG.

Vorbemerkung. Im nachstehenden Protokolle zweier Versuchsreihen bezeichnen wir mit m_1 und m_2 die Ausschläge der Multiplicatornadel in Winkelgraden, wobei das + oder — angibt, ob sich der positive oder der negative Pol des Inductoriums an der Seite des Funkenmikrometers befindet. Ferner bedeutet d den Druck des Gases in Millimetern Quecksilberhöhe und W den eingeschalteten Widerstand, gleichfalls in Millimetern, gemessen durch das Riess'sche Funkenmikrometer.

Wasserstoff.

Druck $d = 20$ Mm.

Widerstand $W = 0{\cdot}0$ Mm.	Der Wasserstoff leuchtet in der Form eines dünnen, röthlichen Fadens, der durch den Leiter sowohl aus der Entfernung als auch bei Berührung der Röhre angezogen wird.
$W = 0{\cdot}1$ Mm.	
$m_1 = -6°$	Der Lichtfaden wird durch den Leiter angezogen.
$m_2 = +4°$	Der Lichtfaden wird nahe der Anode vom Leiter so lange abgestossen, als dieser die Glaswand nicht berührt; dann aber angezogen.
$W = 2{\cdot}0$ Mm.	
$m_1 = -4°$ $m_2 = +3$	Der Lichtfaden wird in dem der Anode nächsten Theil aus der Entfernung abgestossen, bei Berührung angezogen.

$d = 7$ Mm.

$W = 0{\cdot}0$ Mm.	
$m_1 = -11°$	Der Lichtfaden ist breiter und heller geworden und wird vom genäherten Leiter angezogen.
$m_2 = +10°$	Der Leiter zieht den Faden an unmittelbar an der Anode und an seinem der Kathode zugewandten Ende, während in der Mitte des Fadens keine Einwirkung zu beobachten ist.
$W = 0{\cdot}2$ Mm.	
$m_1 = -10°$	Der der Anode zunächst befindliche Theil des Fadens wird durch den ihm genäherten Leiter abgestossen, so lange dieser die Röhre nicht

berührt; dann aber erfolgt Anziehung; die übrigen Theile des Fadens werden stets angezogen.

$_2 = +8°$ Der Faden wird überall angezogen.

Dieses Verhalten in beiden Schliessungen ändert sich bei Vermehrung des Widerstandes nicht mehr, wesshalb wir auch auf die weitere Angabe der Widerstände und Galvanometerausschläge verzichten.

= 0·0 Mm. $d = 3$ Mm.

= —8° Das Anodenlicht besteht aus wirbelnden
= +9 Schichten und die Röhre zeigt der ganzen Länge des Anodenlichtes entlang einen grünen Fluorescenzschimmer; der Leiter wirkt auf das Licht
0·2 Mm. nicht ein.

= —8° Im sogenannten dunkeln Raum ist ein rosa-
= +8 farbiger Lichtnebel.

0·5 Mm.

= —7·5° Der Lichtnebel weicht vor dem Leiter zurück und gleichzeitig tritt an der dem Leiter gegenüberliegenden Röhrenwand grünes Licht auf.

= +7 Der Leiter zieht den Lichtnebel an.

3·0 Mm.

= —5° Der rosafarbige Lichtnebel oder Streifen war
= +6 nicht nur im dunkeln Raum, sondern in der ganzen Ausdehnung des Anodenlichtes zu sehen, darüber ziemlich schwache Schichten mit unsicherer Begrenzung; der Faden wich vor dem Leiter zurück, sowohl wenn dieser die Röhre berührte, als auch wenn er von ihr entfernt war. In der negativen Schliessung trat überdies noch das grüne Licht auf, wenn die Abstossung des
4 Mm. Lichtfadens im dunkeln Raume erfolgte.

= —4·5° Das eben geschilderte Verhalten wird deut-
= +5° licher und in der positiven Schliessung ist eine schwache gelblichgrüne Fluorescenz sichtbar; die Schichten sind noch undeutlicher geworden.

$W = 5$ Mm.

$m_1 = -1{\cdot}5°$
$m_2 = +3°$

Die Abstossung und das grüne Licht an jener Seite, nach welcher das Büschellicht zurückweicht, ist namentlich in der negativen Schliessung sehr schön.

$W = 5{\cdot}5$ Mm.

$m_1 = -\ldots$ Durch Berühren der Röhre wird das Leuchten derselben aufgehoben.

$W = 6{\cdot}8$ Mm.

$m_2 = +\ldots$ Dieselbe Erscheinung.

$d = 2{\cdot}5$ Mm.

$W = 0{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -12°$
$m_2 = +9°$

Das Anodenlicht besteht aus wirbelnden Schichten, die vom Leiter nicht beeinflusst werden.

$W = 0{\cdot}2$ Mm.

$m_1 = -11°$
$m_2 = +6{\cdot}5°$

Die Schichten werden etwas ruhiger.

$W = 0{\cdot}5$ Mm.

$m_1 = -8{\cdot}5°$

Im dunkeln Raume befindet sich ein Lichtstreifen, der unter gleichzeitigem Auftreten des grünen Lichtes an der dem Leiter gegenüberliegenden Röhrenwand von diesem abgestossen wird.

$m_2 = +6$ Das Verhalten des Streifens gegen den Leiter ist zweifelhaft.

$W = 3{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -7°$
$m_2 = +5°$

Die Schichten werden undeutlich, der Nebel aber stärker; die Abstossung desselben erfolgt sowohl aus der Entfernung, als auch bei Berührung der Röhre und die Kathode fluorescirt gelblich. An der Seite, nach welcher zu der Lichtnebel abgelenkt wird, ist auch immer das Grün vorhanden. In der positiven Schliessung zeigt sich der Nebel besser ausgebildet als in der negativen.

$W = 6{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -1°$
$m_2 = +5°$

Die Schichten sind ganz verschwunden.

$W = 6{\cdot}65$ Mm.

$m_1 = -\ldots$ Beim Berühren der Röhre hört das Leuchten auf.

= 6·45 Mm.

= +... Dasselbe Verhalten.

: 0·0 Mm. $d = 0{\cdot}75$ Mm.

= —6° Das Anodenlicht besteht aus circa neun tafel-
= +3·5° förmigen Schichten, die durch Berühren der Röhre an der Kathode zurückgedrängt werden, so dass sich ihre Zahl auf acht reducirt. Die
0·5 Mm. Fluorescenz an der Kathode ist gelblich.

= —4·5° Durch den eingeschalteten Widerstand ist ein Lichtfaden entstanden, der durch die Schichten hindurchgeht und vom Leiter abgestossen wird.

= +3° Hier war wohl das Zurückschieben der
4·0 Mm. Schichten, aber kein Faden zu beobachten.

= —3° Bei bedeutend weniger scharf begrenzten
= +1·5° Schichten war die Abstossung des Fadens
·0 Mm. deutlich wahrnehmbar.

= —3° Die Schichten sind verschwunden und die Abstossung ist bei grösserer Entfernung des Leiters von der Röhre sichtbar.

= +1° Die Schichten sind noch vorhanden, sonst
·8 Mm. dasselbe Verhalten.

= —... Das Leuchten in der Röhre wird durch Be-
·2 Mm. rührung derselben aufgehoben.

= +... Dasselbe Verhalten.

·0 Mm. $d = 0{\cdot}25$ Mm.

: —3° Wir zählten acht Schichten, die wieder durch Berühren der Röhre bei der Kathode gegen die Anode zurückgedrängt und dadurch auf sieben gebracht werden konnten; auch durch seitliches Nähern des Leiters erhielten wir, als dieser die Röhre berührte, Abstossung. Die Fluorescenz der Kathode war gelb.

+3° Diese Schliessung zeigte acht bis neun Schichten, die durch Zurückdrängen um eine vermindert wurden; die Abstossung des Anodenlichtes durch den Leiter war kräftiger.

$W = 0{\cdot}5$ Mm.

$m_1 = -2°$
$m_2 = +2°$

Die Abstossung wurde auch erhalten, wenn der Leiter der Röhre nicht bis zur Berührung genähert wurde; auch das grüne Licht gegenüber dem Leiter war vorhanden. Die gelbe Fluorescenz an der Kathode ging beim Berühren, für die Zeitdauer desselben, in Grün über.

$W = 4{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -1°$
$m_2 = +1°$

Das Gelb der Fluorescenz an der Kathode ist in Grün umgewandelt, die Schichten sind ganz undeutlich und die Abstossung erfolgt bereits bei einiger Entfernung des Leiters von der Röhre.

$W = 5{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -\ldots$
$m_2 = +\ldots$

Die Röhre leuchtet beim Berühren nicht mehr.

$d = 0{\cdot}1$ Mm.

$W = 0{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -2°$
$m_2 = +2°$

Das Anodenlicht besteht aus sieben Schichten, die durch Berühren der Röhre zurückgedrängt und auf sechs reducirt werden. Die Abstossung durch den von der Seite genäherten Leiter ist, wenngleich schwach, so doch vorhanden, die Fluorescenz an der Kathode gelb.

$W = 1{\cdot}0 - 5{\cdot}0$ Mm.

Durch Einschaltung von Widerstand werden die Schichten undeutlicher, die Abstossung besser, die gelbe Fluorescenz in eine grüne verwandelt, bis endlich bei einem Widerstande von 5 Mm. durch Berühren der Röhre das Licht ausgelöscht wird.

$d = 0{\cdot}\,.\,.$ Mm.

Bei weiterem Evacuiren konnten wir an unserem Manometer die Barometerstände nicht mehr beobachten.[1]

$W = 0{\cdot}0$ Mm.

$m_1 = -1{\cdot}5°$
$m_2 = +2°$

Das Anodenlicht besteht aus 6 sehr undeutlichen, verwaschenen Schichten, die bei Berührung der Röhre durch den Leiter von diesem

[1] Bei Abfassung des Protokolles war unsere Luftpumpe noch nicht mit der später angebrachten Barometerprobe für höhere Verdünnungsgrade versehen.

abgestossen werden. Durch Berühren an der Kathode weichen die Schichten gegen die Anode zurück und leuchten schwächer; die Fluorescenz ist rein gelb.

'= 0·5 Mm. Die gelbe Fluorescenz an der Kathode geht durch Berühren in Grün über; in der negativen Schliessung erscheint bei der Abstossung gegenüber dem Finger grünes Licht.

= 2·0 Mm. Die Fluorescenz ist in der negativen Schliessung grün, und berührt man an der Kathode, so kann dadurch die Röhre zum Verlöschen gebracht werden.

= 4·0 Mm. Die Schichten sind ganz verschwunden und das Berühren an der Kathode hat in der negativen Schliessung ein augenblickliches, vollständiges Auslöschen der Lichterscheinung zur Folge, während in der positiven Schliessung das Auslöschen unregelmässig eintritt.

= 4·4 Mm. Das Erlöschen erfolgt auch bei der positiven Schliessung regelmässig, sobald die Röhre berührt wird, bei der negativen sogar schon bei der blossen Annäherung des Leiters.

Bei noch weiter getriebener Verdünnung des Gases in der Röhre leuchten noch 5 Schichten, wenn man die unregelmässig geformten, in ungleicher Entfernung von einander abstehenden Lichtballen noch so nennen darf, die durch den Leiter gut abgestossen werden. Die Fluorescenz an der Kathode ist gelb und geht durch Berühren in Grün über. Das ganze Anodenlicht zeigt sich sehr geschwächt und an der Kathode war ausser der Fluorescenz fast kein Licht zu sehen.

Kohlensäure.

'iderstand Druck $d = 12$ Mm.

= 0·0 Mm. Von der Anode aus zieht sich ein grünlich

$_{t} = -11°$ leuchtender Faden durch die Röhre, der durch einen nicht bis zur Berührung des Glases

genäherten Leiter abgestossen wird. Bei Berührung der Röhre geht die Abstossung in Anziehung über, an jeder Stelle des Büschellichtes, jene ausgenommen, welche der Kathode am nächsten liegt.

$m_2 = +(7—8°)$ Auch in diesem Falle wurde der Faden abgestossen und zwar sowohl bei Berührung der Röhre durch den Leiter als auch wenn dieser etwas entfernt wurde; nur in der Nähe der Kathode zeigte das Büschellicht Anziehung.

$W = 0·1$ Mm.

$m_1 = —9°$ In beiden Schliessungen war die Abstossung
$m_2 = +6°$ schwächer als ohne Widerstand.

$W = 0·2,\ 0·3,\ 0·6$ Mm. Diese fortschreitende Vermehrung des Widerstandes gab nichts Erwähnenswerthes.

$W = 0·0$ Mm.

$d = 6$ Mm.

$m_1 = —22°$ Das Aussehen des leuchtenden Gases hat sich
$m_2 = +14°$ nur insoferne geändert, als der Faden breiter geworden ist; der Leiter wirkt bei Berührung des Glases sowohl, als auch aus der Entfernung anziehend.

$W = 0·1—0·2—0·6$ Mm.

$m_1 = —22$ bis $—18°$ Der Faden ist von einem schwach leuchtenden Nebel umhüllt und weicht vor dem Leiter zurück, am besten bei dem grösseren Widerstande; der Lichtnebel wird davon nicht beeinflusst.

$m_2 = +14°$ bis $+10°$ Im Wesentlichen wurde dasselbe erhalten.

$W = 0·0$ Mm.

$d = 3$ Mm.

$m_1 = —25°$ Anstatt des Lichtfadens erfüllt ein grünlich gefärbter Lichtnebel die Röhre fast in ihrer ganzen Breite; die Abstossung durch den Leiter ist sehr schwach; das Spectrum bestand aus jenen Linien, welche nach Plücker dem Kohlendioxyd zukommen.

$m_2 = +18°$ Der Hauptsache nach dieselbe Erscheinung, aber keine Abstossung.

= 0·1 Mm.

$m_1 = -22°$ Beim Berühren der Röhre an der Stelle des dunkeln Raumes weicht die Lichtsäule gegen die Anode zurück.

$m_1 = +15°$ Keine Einwirkung des Leiters merkbar.

= 0·3 Mm.

$n_1 = -22°$ Der Lichtnebel wird in der Nähe der Anode durch den Leiter abgestossen, in dem der Kathode zunächst gelegenen Theile angezogen.

$n_2 = +14°$ Abstossung äusserst schwach.

= 0·6 Mm.

$_1 = -18°$ Dasselbe wie im letzten Falle.

$_2 = +13°$

= 1·0 Mm.

$_1 = -17°$ In geringer Entfernung von der Röhre stösst der Leiter die Lichtsäule ab, bei Berührung der Röhre beobachtet man Abstossung an der Anode, Anziehung nächst der Kathode.

$_2 = +13°$ Die Abstossung ist etwas besser, als im letzten Falle derselben (positiven) Schliessung.

= 1·4 bis 2·9 Mm.

= —16° bis —9° In allen diesen Fällen tritt für die Einwirkung des Leiters auf die leuchtende Gassäule keine wesentliche Änderung ein.

= +13° bis +8° Die Abstossung ist bei $W = 2·9$ Mm. und $m_2 = +8°$ am deutlichsten.

$d = 2$ Mm.

= 0·0 Mm.

$_1 = -21°$ Es haben sich in der Röhre 13 grünlichgraue Schichten gebildet, die durch den seitlich genäherten Leiter nicht beeinflusst werden; berührt man jedoch den dunkeln Raum und fährt gegen die positive Elektrode die Röhre entlang, so schiebt man aus jeder Schichte eine zweite in die gegen die Anode zu folgende Schichte hinein.

$m_1 = +17°$ $W = 0·3$ bis $-1·0$ Mm.	Dasselbe Verhalten.
$m_1 = -16°$ bis $-15°$	Der nun auftretende Lichtnebel entwickelt sich mit dem zunehmenden Widerstande immer mehr, wird nächst der Kathode vom Leiter abgestossen, sonst überall angezogen.
$m_2 = +12°$ $W = 1·5$ Mm.	Das Verhalten gegen den Leiter ist dem in der negativen Schliessung analog.
$m_1 = -14°$	Die Abstossung nahe der Anode erfolgt bereits aus der Entfernung, wird aber bei Berührung der Röhre durch den Leiter noch kräftiger.
$m_2 = +12°$	Analoges Verhalten.
$W = 2·0$ Mm.	
$m_1 = -13°$	Das Anodenlicht wird abgestossen an allen Stellen, mit Ausnahme jener, die der Kathode am nächsten ist, woselbst der Leiter das Büschellicht anzieht. Die Schichten sind noch vorhanden, aber undeutlich abgegrenzt und bleiben bei der Abstossung des Nebels unveränderlich in ihrer Lage.
$m_2 = +11°$ $W = 3·0$ Mm.	Auch in dieser Schliessung wird das Anodenlicht vom Leiter abgestossen.
$m_1 = -11°$	Nächst der Kathode wird nur der nebelartige Bestandtheil des Anodenlichtes abgestossen, an der Anode aber alles Licht.
$m_2 = +9°$	Die Abstossung ist stärker geworden.
$W = 4·0$ Mm.	
$m_1 = -8°$	Keine Veränderung.
$m_2 = +7°$	Die Abstossung erfolgt auch bei der blossen Annäherung des Leiters an die Röhre.
$W = 0$ Mm.	$d = 1·5$ Mm.
$m_1 = -19°$	Die Zahl der Schichten hat sich auf 10 vermindert; der Leiter übt auf sie keinerlei Wirkung aus und auch das Zurückweichen der-

	selben gegen die Anode hin, ist nicht mehr vorhanden.
$m_2 = +16°$	Die Zahl der Schichten hat sich auf 11 vermindert; sonst dasselbe Verhalten wie in der negativen Schliessung.
$= 0·5$ Mm.	
$m_1 = -14°$ $m_2 = +12°$	Der Lichtnebel ist bereits vorhanden und wird schwach abgestossen.
$= 1·0$ Mm.	
$m_1 = -13°$ $m_2 = +11°$	Der Leiter wirkt auf den Lichtnebel, sowohl aus der Entfernung, als auch beim Berühren der Röhre abstossend.
$= 2·0$ Mm.	
$m_1 = -12°$ $m_2 = +10°$	Keine wesentliche Änderung.
$= 3·0$ Mm.	
$m_1 = -11°$ $m_2 = +9°$	Die Abstossung ist sehr gut ausgebildet.
$= 4·0$ bis $6·0$ Mm.	
$m_1 = -10°$ bis $-5°$ $m_2 = +7°$ bis $+4°$	Jede Schichte hat sich in eine hellere und in eine weniger helle getheilt; letztere werden durch den Finger, respective Leiter zum Verschwinden gebracht; mit dem wachsenden Widerstande werden die Schichten immer undeutlicher, der Nebel stärker und die Abstossung besser.

$d = 0·75$ Mm.

$= 0·0$ Mm.	
$n_1 = -12°$ $n_2 = +10°$	Die von der Anode ausgehende Lichtsäule zerfällt in 8—9 Schichten, welche sich dem Leiter gegenüber indifferent verhalten.
$= 0·2$ Mm.	
$n_1 = -10°$ $n_2 = +8°$	Beginn einer schwachen Abstossung.
$= 1·0$ Mm.	
$n_1 = -10°$ $n_2 = +6°$	Die Berührung der Röhre mit dem Finger wirkt auf die Schichten, wie beim vorhergehenden Verdünnungsgrade.
$= 2·0$ Mm,	
$n_1 = -8°$ $n_2 = +5°$	Der sogenannte dunkle Raum ist verschwunden, die Schichten sind unruhig und

wogend, der Nebel wird abgestossen; glei zeitig erscheint an der Kathode eine grünli gelbe Fluorescenz.

$W = 3\cdot0$ Mm.

$m_1 = -7°$ Dieselben Erscheinungen.

$m_2 = +4°$

$W = 4\cdot0$ Mm.

$m_1 = -6°$ Die Abstossung ist sehr schön uud gle zeitig wird gegenüber dem Finger oder Le an jener Seite der Röhre, nach welcher Licht hingedrängt ist, grüne Fluorescenz sicht

$m_2 = +3°$ Das Grün bei der Kathode ist stärker, in der negativen Schliessung, aber die stossung und das hiebei auftretende Grün schwächer.

$W = 5\cdot0$ Mm.

$m_1 = -5°$ Das Grün gegenüber dem Leiter ist schön, an der Kathode aber schwach, die stossung verstärkt.

$m_2 = +2\cdot5°$ Die Kathode zeigt noch das Grün, währ es gegenüber dem Finger nicht mehr auftrit

Die weitere Verdünnung und die mehrung des Widerstandes gab nichts Ne mehr.

Schlussanmerkung. Die sämmtlichen, in der vorstehenden Abhandl enthaltenen Versuche wurden bereits in vorläufigen Mittheilu des Anzeigers der k. Akad. d. Wiss., Jahrgang 1876, Nr. XIV, Nr. Jahrgang 1877, Nr. X; Jahrgang 1879, Nr. XIX kurz angegeben ihre Beschreibung nebst den daran geknüpften Betrachtungen s die nähere Ausführung des daselbst Angedeuteten dar. Die ei Ausnahme bilden jene Versuche, welche wir kürzlich mit de §. 16 abgebildeten beiden Röhren über Elektro-Repulsion ohne G zwischenwand angestellt haben. Die Verfasse

Über jene Flächen, welche aus ringförmig geschlossenen, knotenfreien Bändern durch in sich selbst zurückkehrende Längsschnitte erzeugt werden.

Von Dr. **Oskar Simony**,

a. ö. Professor an der Hochschule für Bodencultur, Privatdocent a. d. Wiener Universität.

(Mit 5 Holzschnitten.)

Biegt man die beiden Enden eines Bandes oder Papierstreifens von der Gestalt eines Rechteckes gegen einander und klebt [1] dieselben entweder unverdreht oder nach einer Torsion (T) des rechtseitigen Endes um irgend ein ganzes Vielfaches von 180° zusammen, so entsteht immer eine ringförmig geschlossene Fläche, welche die Ausführung eines längs ihrer Mittellinie in sich selbst zurücklaufenden Schnittes ermöglicht. Es sei uns hier gestattet, die auf diese Art erzeugten neuen Flächen vorläufig ohne weitergehende theoretische Betrachtungen [2] in Kürze zu characterisiren, wobei wir uns der grösseren Übersichtlichkeit wegen folgender schematischer Darstellung bedienen wollen:

I. $T = 0 \times 180°$: Es entstehen durch den zuvor beschriebenen Längsschnitt zwei getrennte, unverdrehte, ringförmig geschlossene Bänder.

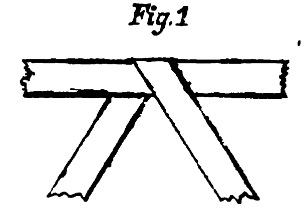
[1] Handelt es sich um eine rasche Demonstration der im Folgenden mitgetheilten Versuche, so ist es rathsamer, die beiden Enden des Bandes oder Streifens nur mit zwei Nadeln derart aufeinander zu heften, dass man zwischen den Nadeln noch bequem hindurchschneiden kann.

[2] Der Verfasser wird dieselben in einer späteren Arbeit veröffentlichen, in welcher auch die auf die Axiome der Geometrie und die Principien der Mechanik bezüglichen Consequenzen der hier besprochenen Thatsachen erörtert werden sollen.

II. $T = 1 \times 180°$: Es entsteht ein einziges, ringförmig geschlossenes Band mit einer Gesammtverdrehung von $4 \times 180°$.

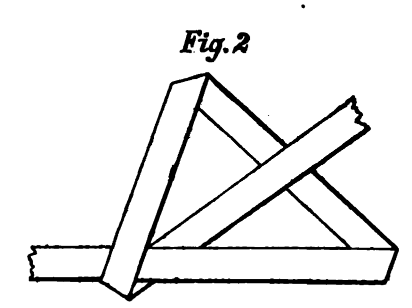
III. $T = 2 \times 180°$: Es entstehen zwei ringförmig geschlossene Bänder in derartiger Verbindung, dass jedes von beiden auf einem unverdrehten, in eine verticale Ebene gebrachten Theile des anderen in der durch Fig. 1 versinnlichten Art aufgehangen werden kann. Jedes der beiden Bänder zeigt eine Gesammtverdrehung von $2 \times 180°$ und lässt sich von dem anderen erst nach einem seine ganze Breite durchsetzenden Querschnitte isoliren.

Fig. 1



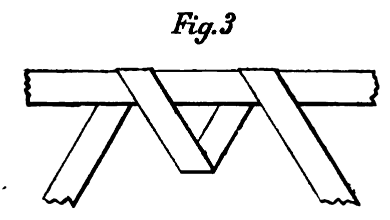
IV. $T = 3 \times 180°$; Es entsteht ein einziges, ringförmig geschlossenes Band mit einem längs desselben verschiebbaren Knoten von der in Fig. 2 versinnlichten Gestalt, welcher sämmtliche, dem rechtseitigen Ende des ursprünglich gegebenen Bandes ertheilten Torsionen in sich aufgenommen hat. Ausserdem enthält aber das neu entstandene Band noch fünf weitere Torsionen um je 180°, so dass sich dessen Gesammtverdrehung nunmehr auf $8 \times 180°$ beläuft.

Fig. 2



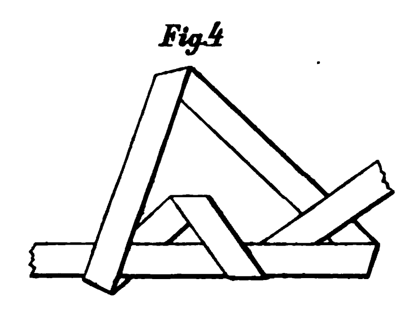
V. $T = 4 \times 180°$: Es entstehen zwei, ringförmig geschlossene Bänder in derartiger Verbindung, dass jedes von beiden auf einem unverdrehten, in eine verticale Ebene gebrachten Theile des andern in der durch Fig. 3 versinnlichten Art aufgehangen werden kann. Jedes der beiden Bänder zeigt eine Gesammtverdrehung von $4 \times 180°$ und lässt sich von

Fig. 3



dem anderen nur nach einem seine ganze Breite durchsetzenden Querschnitte isoliren.

VI. $T = 5 \times 180°$: Es entsteht ein einziges, ringförmig geschlossenes Band mit einem längs desselben verschiebbaren Knoten von der in Fig. 4 versinnlichten Gestalt, welcher sämmtliche, dem rechtseitigen Ende des ursprünglich gegebenen Bandes ertheilten Torsionen in sich aufgenommen hat. Ausserdem aber enthält das neu entstandene Band noch sieben weitere Torsionen um je 180°, so dass sich dessen Gesammtverdrehung nunmehr auf $12 \times 180°$ beläuft.



Die Fortsetzung dieser Experimente[1] führt schliesslich auf folgende zwei beachtenswerthe Sätze:

1. Dreht man das rechtseitige Ende eines Papierstreifens vor seiner Vereinigung mit dem anderen Ende um $(2k+1) \times 180°$, wobei k jede der Zahlen 1, 2, 3, 4, etc. vorstellen kann, und führt hierauf parallel den Rändern des ringförmig geschlossenen Streifens einen in sich selbst zurücklaufenden Längsschnitt, so entsteht unter gleichzeitiger Erhöhung der Gesammtverdrehung von $(2k+1) \times 180°$ auf $4(k+1) \times 180°$ wieder ein ringförmig geschlossener Streifen, in welchem sich ein längs desselben verschiebbarer Knoten befindet, den man auf gewöhnlichem Wege

[1] Das erste, zweite und dritte Experiment sind ebenso wie die aus II bei einem abermaligen, in sich selbst zurückkehrenden Längsschnitte hervorgehende Flächenverbindung V schon seit langer Zeit bekannt. Es dürfte demnach auch das vierte, hier besprochene Experiment schon mehrmals gemacht worden sein, ohne jedoch, wie ich auf Grundlage eingehender Literaturstudien mit Sicherheit behaupten kann, bisher wissenschaftliche Untersuchungen veranlasst zu haben. Alle übrigen in der vorliegenden Abhandlung veröffentlichten Experimente sowie die an dieselben geknüpften allgemeinen Folgerungen halte ich für neu.

nur erhalten kann, wenn man die rechtseitige Hälfte des ungeschlossenen Papierstreifens k-mal um die linkseitige windet und ihr Ende schliesslich durch die anfänglich gebildete Schlinge hindurchzieht. Dieser Knoten hat alle dem Streifen ursprünglich ertheilten Torsionen in sich aufgenommen und mag in Zukunft kurz als ein Knoten k^{ter} Art bezeichnet werden.

2. Dreht man das rechtseitige Ende des Papierstreifens vor seiner Vereinigung mit dem anderen Ende allgemein um $2k \times 180°$, so entstehen nach Ausführung des früher beschriebenen Schnittes stets zwei ringförmig geschlossene Streifen, welche eine Gesammtverdrehung von je $2k \times 180°$ besitzen und derart mit einander verbunden sind, dass jeder von beiden auf einem unverdrehten, in eine verticale Ebene gebrachten Theile des anderen k-mal aufgehangen werden kann und sich von demselben nur durch einen, seine ganze Breite durchsetzenden Querschnitt isoliren lässt. Wir wollen diese Verbindung künftighin kurz eine Verbindung k^{ter} Art nennen.

Hieran knüpft sich eine naheliegende Folgerung bezüglich des gerade in der neuesten Zeit vielfach discutirten Problems: „In ein ringförmig geschlossenes Band einen Knoten zu machen". — Insoferne nämlich der Gattungsbegriff: „Ringförmig geschlossenes Band" auch die Artbegriffe: „Ringförmig geschlossenes Band mit einer Gesammtverdrehung von $3 \times 180°$ resp. $5 \times 180°$, $7 \times 180°$ etc." umfasst, und die Art des zu erzeugenden Knotens ebenfalls völlig unbestimmt gelassen wird, gestattet das erwähnte Problem auf Grundlage unseres ersten Satzes unendlich viele Lösungen, von welchen die einfachste durch das Experiment IV vorgezeichnet erscheint, während die Erledigung der beiden bestimmter formulirten Aufgaben:

A) „In einem **unverdrehten**, ringförmig geschlossenen Bande einen Knoten erster Art zu erzeugen" und:

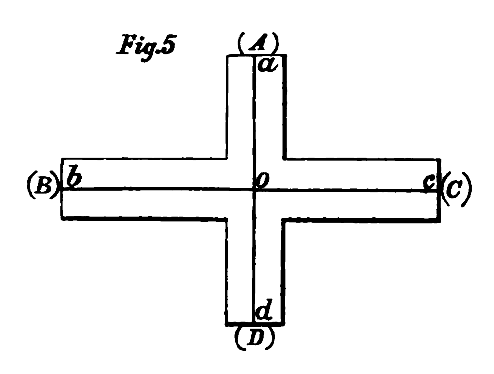
B) „In einem **unverdrehten**, ringförmig geschlossenen Bande **ohne Änderung seiner Länge** einen Knoten zu erzeugen"

durch die in der vorliegenden Arbeit mitgetheilten Thatsachen als solche noch nicht im Geringsten gefördert wird.

Dasselbe gilt von dem Problem: „In einem ringförmig geschlossenen Bande zwei oder mehrere Knoten herzustellen", indem schon die Erzeugung des ersten Knotens auf dem hier eingeschlagenen Wege die Gesammtverdrehung des zerschnittenen Bandes auf ein gerades Vielfaches von 180° erhöht, also ein weiterer Längsschnitt stets zwei Bänder liefern muss. Hiebei sind die letzteren regelmässig derart in einander verschlungen, dass ihre Trennung erst nach einem, die ganze Breite des ersten oder zweiten Bandes durchsetzenden Querschnitte möglich wird, und zeigt das übrig gebliebene, ringförmig geschlossene Band dann in allen Fällen denselben Knoten und dieselbe Gesammtverdrehung, wie das ursprüngliche Band nach Ausführung des ersten Längsschnittes.

Es erübrigt jetzt noch die Beantwortung der in theoretischer Hinsicht wichtigen Frage, ob auch andere geschlossene Flächen, welche nach einem in sich selbst zurückkehrenden Längsschnitte entweder eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten k^{ter} Art oder zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung k^{ter} Art liefern, dieselbe Gesammtverdrehung bedingen, welche mit der Erzeugung derartiger Flächen aus ringförmig geschlossenen Bändern verbunden ist.

Um sich hierüber in möglichst einfacher Weise Aufschluss zu verschaffen, verfertige man eine ebene Fläche von der durch Fig. 5 bestimmten Gestalt, verdrehe das Ende (A) vor seiner Vereinigung mit (D) entweder von (C) gegen (B) hin oder im entgegengesetzten Sinne constant um 180°, während (C) vor seiner Vereinigung mit (B) von (D) gegen (A) hin der Reihe nach die Torsionen $T = 1\times180°, 2\times180°, 3\times180°$ etc. zu erhalten hat, und mache hierauf den in sich selbst zurückkehrenden Längsschnitt: *aobcoda*. Die hiebei gewonnenen Resultate ermöglichen folgende übersichtliche Gruppirung:



A. Für eine Verdrehung des Endes (A) von (C) gegen (B) hin.

I. $T = 1 \times 180°$: Zwei isolirte geschlossene Flächen, von welchen die erste eine Gesammtverdrehung von $0 \times 180°$, die zweite eine solche von $4 \times 180°$ besitzt.

II. $T = 2 \times 180°$: Eine einzige geschlossene Fläche mit einer Gesammtverdrehung von $8 \times 180°$.

III. $T = 3 \times 180°$: Zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung erster Art, von welchen die eine eine Gesammtverdrehung von $2 \times 180°$, die andere eine solche von $6 \times 180°$ aufweist.

IV. $T = 4 \times 180°$: Eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten erster Art und einer Gesammtverdrehung von $12 \times 180°$.

V. $T = 5 \times 180°$: Zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung zweiter Art, von welchen die eine im Ganzen um $4 \times 180°$, die andere um $8 \times 180°$ verdreht ist.

VI. $T = 6 \times 180°$: Eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten zweiter Art und einer Gesammtverdrehung von $16 \times 180°$.

. . . .

B. Für eine Verdrehung des Endes (A) von (B) gegen (C) hin.

I. $T = 1 \times 180°$: Zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung erster Art, von welchen die eine um $2 \times 180°$, die andere um denselben Betrag, aber im entgegengesetzten Sinne, verdreht ist.

II. $T = 2 \times 180°$: Eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten erster Art und einer Gesammtverdrehung von $4 \times 180°$.

III. $T = 3 \times 180°$: Zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung zweiter Art, von welchen die erste eine Gesammtverdrehung von $0 \times 180°$, die zweite eine solche von $4 \times 180°$ besitzt.

IV. $T = 4 \times 180$: Eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten zweiter Art und einer Gesammtverdrehung von $8 \times 180°$.

V. $T = 5\times180°$: Zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung dritter Art, von welchen die eine eine Gesammtverdrehung von $2\times180°$, die andere eine solche von $6\times180°$ aufweist.

VI. $T = 6\times180°$: Eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten dritter Art und einer Gesammtverdrehung von $12\times180°$.

. . . .

Wir sind daher berechtigt, auf Grundlage dieser Experimente folgende Sätze auszusprechen, welche offenbar eine vollständige Verneinung der früher aufgeworfenen Frage involviren:

1. Verdreht man (A) vor seiner Vereinigung mit (D) von (C) gegen (B) hin um 180°, während (C) vor seiner Vereinigung mit (B) von (D) gegen (A) hin um $(2k+1)\times180°$ gedreht wird, so entstehen durch einen in sich selbst zurückkehrenden Längsschnitt: *aobcoda* zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung k^{ter} Art, von welchen die erste eine Gesammtverdrehung von $2k\times180°$, die zweite eine solche von $2(k+2)\times180°$ aufweist.

2. Verdreht man jedoch (C) vor Ausführung des erwähnten Schnittes um $2(k+1)\times180°$, so erzeugt der letztere eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten k^{ter} Art und einer Gesammtverdrehung von $4(k+2)\times180°$.

3. Verdreht man (A) vor seiner Vereinigung mit (D) von (B) gegen (C) hin um 180°, während (C) vor seiner Vereinigung mit (B) von (D) gegen (A) hin um $(2k-1)\times180°$ gedreht wird, so entstehen durch einen in sich selbst zurückkehrenden Längsschnitt: *aobcoda* zwei geschlossene Flächen in einer Verbindung k^{ter} Art, von welchen die erste eine Gesammtverdrehung von $2(k-2)\times180°$, die zweite eine solche von $2k\times180°$ besitzt.

4. Verdreht man jedoch (C) vor Ausführung des erwähnten Schnittes um $2k\times180°$, so erzeugt der letztere eine einzige geschlossene Fläche mit einem Knoten k^{ter} Art und einer Gesammtverdrehung von $4k\times180°$.

Zur Theorie der Fehlerellipse.

Von **Emanuel Czuber** in Prag.

(Mit 2 Holzschnitten.)

Die Theorie der Fehlerellipse wurde bisher von zwei Gesichtspunkten aus behandelt. Die ältere Darstellungsweise, von Andrae (1858; Astron. Nachr., B. XLVII) und Helmert (1868; Zeitschr. f. Mathem. u. Phys., Jahrg. XIII), geht von der Annahme aus, dass die Fehler der Beobachtungen, welche zur Bestimmung des betreffenden Punktes ausgeführt worden, das Gauss'sche Fehlergesetz befolgen; ihr unmittelbares Resultat besteht in dem Satze, dass Punktlagen gleicher Wahrscheinlichkeit die Punktlage grösster Wahrscheinlichkeit als Mittelpunkt in ähnlichen und ähnlich gelegenen Ellipsen umgeben. Die später von Helmert (1872; Die Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kl. Qu., Leipzig, Teubner) gegebene Theorie geht von dem Begriffe äquivalenter Beobachtungen aus und weist in erster Linie den Satz nach, dass ein Punkt mit gleicher Genauigkeit durch eine unbeschränkte Anzahl von Geradenpaaren bestimmt werden kann, welche conjugirte Durchmesser einer Ellipse sind und deren Fehler (Parallelverschiebungen) durch eben diese Ellipse in einfacher Weise angegeben werden. Während also die erste Behandlungsweise auf dem Boden der Wahrscheinlichkeitsrechnung sich bewegt, fasst die zweite den Gegenstand von seiner geometrischen Seite auf.

Die folgenden Zeilen haben eine Darstellung der Theorie der Fehlerellipse in erstgedachtem Sinne, jedoch auf einer Grundlage zum Gegenstande, welche Bienaymé durch seine bereits 1852 (Journ. Liouville, t. XVII) veröffentlichte Abhandlung, also sechs Jahre vor der ersten Einführung der Fehlerellipse durch Andrae, geschaffen hat und welche unseres Erachtens der Natur der Sache am vollkommensten entspricht. Die Gründe nämlich,

welche Bienaymé zu seiner von anderen Geometern abweichenden, bisher wenig beachteten Auffassung der Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen geführt haben, finden in dem vorliegenden Falle vollständige Anwendung. Er sagt, es gehe nicht an, bei vermittelnden Beobachtungen die Unbekannten zu trennen und nach der Wahrscheinlichkeit gegebener Fehlergrenzen jeder einzelnen zu fragen; die Unbekannten müssten vielmehr als zusammengehörig betrachtet und die Frage nach der Wahrscheinlichkeit gerichtet werden, dass die Fehler aller Unbekannten gleichzeitig gewisse gegebene Grenzen einhalten. So verhält es sich in der That bei der geodätischen Punktbestimmung. Die Coordinaten, welche den Punkt festlegen, sind zusammengehörige Grössen, die nicht getrennt werden können, und ebenso ist der Fehler irgend einer Punktlage das Ergebniss aus den Fehlern beider Coordinaten zugleich.

Über das Gesetz, welches die Beobachtungsfehler befolgen, wird im Nachfolgenden keine Voraussetzung getroffen. Die Analysis Bienaymé's ist im Wesentlichen mit derjenigen übereinstimmend, von welcher Laplace bei der Behandlung vermittelnder Beobachtungen zweier Unbekannten (Théorie analytique des probabilités, troisième édit., Nr. 21) Gebrauch macht, und erleidet anfangs nur dadurch eine Änderung, dass auch die einzige von Laplace bezüglich des Wahrscheinlichkeitsverlaufes gemachte Annahme, Fehler von demselben absoluten Betrage seien gleich wahrscheinlich, entfällt. Dagegen wird mit Laplace eine sehr grosse Anzahl von Beobachtungen vorausgesetzt werden. Es wird sich dann ergeben, dass, sofern man Grössen von einer gewissen Ordnung abwärts vernachlässigt, Punkte gleicher Wahrscheinlichkeit, unabhängig von der Form des Fehlergesetzes, auf Ellipsen liegen. An die Begründung dieses Satzes sollen dann weitere Untersuchungen gereiht werden.

1. Zwischen den unbekannten rechtwinkeligen Coordinaten x, y des zu bestimmenden Punktes und den beobachteten Grössen l_1, l_2, ... mögen n Gleichungen von der Form

$$\varepsilon_h = -l_h + a_h x + b_h y\,, \quad h = 1, 2, \dots n \tag{1}$$

bestehen; a_h, b_h werden als fehlerfrei vorausgesetzt, ε_h sind die wahren Fehler der Beobachtungen l_h. Um aus diesen Gleich-

ungen Werthe für x, y abzuleiten, multiplicire man dieselben zunächst mit vorläufig unbestimmten Coëfficienten α_h und bilde die Summe

$$[\alpha\varepsilon] = -[\alpha l] + [\alpha a]x + [\alpha b]y; \tag{2'}$$

in gleicher Weise verfahre man mit einem zweiten Coëfficientensystem β_h, wodurch man die Gleichung erhält

$$[\beta\varepsilon] = -[\beta l] + [\beta a]x + [\beta b]y. \tag{2''}$$

Werden nun α_h, β_h den zu ihrer Bestimmung unzureichenden Bedingungen

$$\left.\begin{array}{l}[\alpha a] = 1,\\ [\alpha b] = 0,\end{array}\right\} \ldots (3') \qquad \left.\begin{array}{l}[\beta a] = 0,\\ [\beta b] = 1\end{array}\right\} \ldots (3'')$$

unterworfen, so folgt aus (2'), (2'')

$$\begin{array}{l} x = [\alpha l] + [\alpha\varepsilon],\\ y = [\beta l] + [\beta\varepsilon]; \end{array} \tag{4}$$

mit Vernachlässigung der Summen $[\alpha\varepsilon]$, $[\beta\varepsilon]$ ergeben sich für die Unbekannten die Werthe

$$\begin{array}{l} x' = [\alpha l],\\ y' = [\beta l] \end{array} \tag{5}$$

und es haften diesen Bestimmungen Fehler ξ, η an, für welche sich durch Vergleichung mit (4) die Ausdrücke ergeben

$$\begin{array}{l} \xi = x - x' = [\alpha\varepsilon],\\ \eta = y - y' = [\beta\varepsilon]. \end{array} \tag{6}$$

Geometrisch bedeuten ξ, η die relativen Coordinaten des Punktes x, y in Bezug auf den Punkt x' y'.

Vor Allem handelt es sich darum, die Wahrscheinlichkeit p der Coëxistenz gewisser gegebener Werthe von ξ und η oder $[\alpha\varepsilon]$ und $[\beta\varepsilon]$ zu bestimmen.

2. Das für alle Beobachtungen als giltig vorausgesetzte Fehlergesetz möge mit $\varphi(\varepsilon)$ bezeichnet werden, so dass $\varphi(\varepsilon)d\varepsilon$ die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers in dem unendlich engen Fehlerintervall $\varepsilon \ldots \varepsilon + d\varepsilon$ vorstellt. Wir betrachten das Product

$$X = \prod_1^n {}_h \left\{ \int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \, \nu_1^{\alpha_h \varepsilon} \nu_2^{\beta_h \varepsilon} \right\}, \tag{7}$$

in welchem die einzelnen Integrale zwischen den äussersten Grenzen von ε genommen zu denken sind. Fasst man die Factoren dieses Productes in ihrer Bedeutung als Summen auf, so hat man es mit einem Producte polynomischer Factoren zu thun, welches in seiner Entwickelung eine nach Potenzen von ν_1 und ν_2 fortschreitende Summe liefert. Der Coëfficient des mit $\nu_1^u\nu_2^v$ behafteten Gliedes dieser Summe ist die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Bestehen der Gleichungen

$$[\alpha\varepsilon] = u,$$
$$[\beta\varepsilon] = v$$

und daher mit $\Phi(u,v)dudv$ zu bezeichnen. Mithin kann X in der Form

$$X = \int\int \Phi(u,v)dudv\nu_1^u\nu_2^v$$

geschrieben werden, die Integrale zwischen den äussersten Werthen genommen, welche die Summen $[\alpha\varepsilon]$, $[\beta\varepsilon]$ beziehungsweise erlangen können. Führt man an Stelle der willkürlichen Grössen ν_1, ν_2 neue, veränderlich gedachte Grössen θ_1, θ_2 mit Hilfe der Gleichungen

$$\nu_1 = e^{\theta_1\sqrt{-1}}, \quad \nu_2 = e^{\theta_2\sqrt{-1}}$$

ein, so wird weiter

$$X = \int\int \Phi(u,v)dudv\, e^{(\theta_1 u+\theta_2 v)\sqrt{-1}}.$$

Durch Multiplication dieser Gleichung mit $e^{-(\xi\theta_1+\eta\theta_2)\sqrt{-1}}d\theta_1 d\theta_2$ und Integration in Bezug auf θ_1 sowohl als θ_2 innerhalb der Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ wird auf Grund der Theorie der Fourier'schen Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} Xe^{-(\xi\theta_1+\eta\theta_2)\sqrt{-1}}d\theta_1 d\theta_2$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(\xi\theta_1+\eta\theta_2)\sqrt{-1}}d\theta_1 d\theta_2 \int\int\Phi(u,v)dudv e^{(\theta_1 u+\theta_2 v)\sqrt{-}}$$

$$= \Phi(\xi,\eta).(2\pi)^2,$$

woraus das gesuchte

$$p = \Phi(\xi, \eta) d\xi d\eta = \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} X e^{-(\xi\theta_1 + \eta\theta_2)\sqrt{-1}} d\theta_1 d\theta_2 \tag{8}$$

folgt.

3. Die Function X erscheint der Gleichung (7) zufolge als Product von Integralen der allgemeinen Form

$$\int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon\, e^{(\alpha_\lambda \theta_1 + \beta_\lambda \theta_2)\varepsilon \sqrt{-1}} = \int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon\, e^{k_\lambda \varepsilon \sqrt{-1}},$$

sämmtlich genommen zwischen den äussersten Fehlergrenzen; zur Abkürzung wurde

$$k_\lambda = \alpha_\lambda \theta_1 + \beta_\lambda \theta_2 \tag{9}$$

geschrieben. — Durch Reihenentwickelung der Exponentiellen kommt

$$\int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon\, e^{k_\lambda \varepsilon \sqrt{-1}} = \int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon \left\{ 1 + \varepsilon k_\lambda \sqrt{-1} - \frac{\varepsilon^2}{2} k_\lambda^2 - \frac{\varepsilon^3}{6} k_\lambda^3 \sqrt{-1} + \right.$$

$$\left. + \frac{\varepsilon^4}{24} k_\lambda^4 - \ldots \right\};$$

setzt man die Summe aus den Producten der i^{ten} Fehlerpotenzen in die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten

$$\int \varepsilon^i \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = s_i,$$

wobei insbesondere

$$\int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon = s_0 = 1$$

ist, so stellt sich die letzte Entwickelung wie folgt:

$$\int \varphi(\varepsilon) d\varepsilon\; e^{k_\lambda \varepsilon \sqrt{-1}}$$

$$= 1 + s_1 \sqrt{-1} \,.\, k_\lambda - \frac{s_2}{2} k_\lambda^2 - \frac{s_3 \sqrt{-1}}{6} k_\lambda^3 + \frac{s_4}{24} k_\lambda^4 - \ldots$$

$$= e^{l \cdot \left\{ 1 + s_1 \sqrt{-1} \,.\, k_\lambda - \frac{s_2}{2} k^2_\lambda - \frac{s_3 \sqrt{-1}}{6} k^3_\lambda + \frac{s_4}{24} k^4_\lambda - \ldots \right\}}$$

$$= e^{s_1 \sqrt{-1} \,.\, k_\lambda - \frac{s_2 - s_1^2}{2} k^2_\lambda - \frac{(s_3 - 3 s_2 s_1 + 2 s_1^3)\sqrt{-1}}{6} k^3_\lambda + \frac{s_4 - 4 s_3 s_1 - 3 s^2_2 + 12 s_1^2 s_2 - 6 s_1^4}{24} k^4_\lambda - \ldots}$$

Durch Einführung dieses Ausdruckes in die Gleichung (7) unter Benützung der zusammenfassenden Bezeichnungen

$$s_3 - 3s_2 s_1 + 2s_1^3 = S_3,$$

$$s_4 - 4s_3 s_1 - 3s_2^2 + 12s_1^2 s_2 - 6s_1^4 = S_4$$

ergibt sich

$$X = e^{s_1 \sqrt{-1}.[k] - \frac{s_2 - s_1^2}{2}[k^2] - \frac{S_3 \sqrt{-1}}{6}[k^3] + \frac{S_4}{24}[k^4] - \dots}$$

$$= e^{s_1 \sqrt{-1}.[k] - \frac{s_2 - s_1^2}{2}[k^2]} \Big\{ 1 - \frac{S_3 \sqrt{-1}}{6}[k^3] +$$

$$+ \frac{S_4}{24}[k^4] + \dots - \frac{S_3^2}{72}[k^3]^2 + \dots \Big\} = e^{s_1 \sqrt{-1}.[k] - \frac{s_2 - s_1^2}{2}[k^2]}.R,$$

wenn, wie unmittelbar ersichtlich,

$$R = 1 - \frac{S_3 \sqrt{-1}}{6}[k^3] + \frac{S_4}{24}[k^4] + \dots - \frac{S_3^2}{72}[k^3]^2 + \dots \quad (10)$$

Mit dem eben gewonnenen Werthe für X wird nun

$$p = \frac{d\xi\, d\eta}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} -\{(\xi - s_1[\alpha])\theta_1 + (\eta - s_1[\beta])\theta_2\} \sqrt{-1} - \frac{s_2 - s_1^2}{2}[k^2] . R d\theta_1 d\theta_2 .$$

Eine wesentliche Vereinfachung des rechtseitigen Ausdruckes erzielt man durch die Substitutionen

$$\xi - s_1[\alpha] = \rho_1 \sqrt{2(s_2 - s_1^2)}, \quad \eta - s_1[\beta] = \rho_2 \sqrt{2(s_2 - s_1^2)},$$

$$\theta_1 = \frac{z_1}{\sqrt{\frac{1}{2}(s_2 - s_1^2)}}, \qquad \theta_2 = \frac{z_2}{\sqrt{\frac{1}{2}(s_2 - s_1^2)}}; \quad (11)$$

es wird nämlich

$$d\xi d\eta = 2(s_2 - s_1^2) d\rho_1 d\rho_2,$$

$$d\theta_1 d\theta_2 = 2\frac{dz_1 dz_2}{s_2 - s_1^2},$$

$$[k^2] = [(\alpha\theta_1 + \beta\theta_2)^2] = \frac{2}{s_2 - s_1^2}[(\alpha z_1 + \beta z_2)^2]$$

und, da die Integrationsgrenzen für die neuen Variabeln dieselben

bleiben,

$$p = \frac{d\rho_1 d\rho_2}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2(\rho_1 z_1 + \rho_2 z_2)\sqrt{-1} - [(\alpha z_1 + \beta z_2)^2]} . R' dz_1 dz_2 , \qquad (12)$$

wobei R' jene Function der Variabeln z_1 z_2 bedeutet, in welche R durch die Substitutionen (11) sich verwandelt.

4. Der Exponent von e in (12) ist in Bezug auf die Variabeln z_1, z_2 eine Function zweiten Grades, in welcher die Glieder vom ersten Grades mit imaginären, aus den anderen Variabeln ρ_1, ρ_2 gebildeten Coëfficienten behaftet sind. Einen ähnlich gestalteten Ausdruck erhält man, indem man z_1, z_2 mit den neuen Variabeln v_1, v_2; t_1, t_2 durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} v_1 &= h_{11} z_1 + h_{12} z_2 + t_1 \sqrt{-1}, \\ v_2 &= \qquad\quad h_{22} z_2 + t_2 \sqrt{-1}, \end{aligned} \qquad (13)$$

in welchen die Coëfficienten vorläufig unbestimmt sind, verbindet; denn die Summe der Quadrate dieser Gleichungen lautet nach Transponirung der zweiten Potenzen von t_1, t_2

$$\begin{aligned} & v_1^2 + v_2^2 + t_1^2 + t_2^2 \\ = {} & h_{11}^2 z_1^2 + (h_{12}^2 + h_{22}^2) z_2^2 + 2 h_{11} h_{12} z_1 z_2 + 2 h_{11} t_1 z_1 \sqrt{-1} + 2(h_{12} t_1 + \\ & + h_{22} t_2) z_2 \sqrt{-1} , \end{aligned}$$

und die rechte Seite wird mit dem negativ genommenen Exponenten von e in (12) identisch, sobald man setzt:

$$\begin{aligned} \rho_1 &= h_{11} t_1 , \\ \rho_2 &= h_{12} t_1 + h_{22} t_2 ; \end{aligned} \qquad (14)$$

$$\begin{aligned} h_{11} &= [\alpha\alpha], \\ h_{11} h_{12} &= [\alpha\beta], \\ h_{12}^2 + h_{22}^2 &= [\beta\beta]. \end{aligned} \qquad (15)$$

Aus letzteren Gleichungen folgen für die h die Werthe

$$\begin{aligned} h_{11} &= \sqrt{[\alpha\alpha]}, \\ h_{12} &= \frac{[\alpha\beta]}{\sqrt{[\alpha\alpha]}}, \end{aligned} \qquad (15')$$

$$h_{22} = \frac{\sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta]-[\alpha\beta]^2}}{\sqrt{[\alpha\alpha]}}. \tag{15}$$

Unter Aufrechthaltung der Beziehungen (13), (14), (15) kann also der Exponent von e in Gleich. (12) durch $-(v_1^2+v_2^2+t_1^2+t_2^2)$ ersetzt werden, wodurch die Trennung der Variabeln vollzogen ist. Weiters gibt die Differentiation von (13) und (14), wenn man die Unabhängigkeit von z_1, z_2, ρ_1, ρ_2 im Auge behält,

$$\frac{dv_1}{dz_1} = h_{11}, \quad \frac{dv_2}{dz_2} = h_{22},$$

$$\frac{d\rho_1}{dt_1} = h_{11}, \quad \frac{d\rho_2}{dt_2} = h_{22},$$

oder

$$dz_1 dz_2 = \frac{dv_1 dv_2}{h_{11}\, h_{22}}, \quad d\rho_1 d\rho_2 = h_{11} h_{22} dt_1 dt_2.$$

Da endlich die Integrationsgrenzen der neuen Variabeln v_1, v_2 wieder $\pm\infty$ bleiben, so tritt an Stelle von (12) die Gleichung

$$p = \frac{dt_1 dt_2}{\pi^2} e^{-(t_1^2+t_2^2)} \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(v_1^2+v_2^2)}.R'' dv_1 dv_2; \tag{16}$$

darin bedeutet R'' jene Function der Veränderlichen v_1, v_2, t_1, t_2, in welche R' durch die Substitutionen (13) und (15') umgewandelt wird.

5. Der weiteren Entwicklung von Formel (16) muss eine Untersuchung von R'' vorausgeschickt werden. Nach Gleichung (10) ist

$$R = 1 - \frac{S_3\sqrt{-1}}{6}[k^3] + \frac{S_4}{24}[k^4] - \ldots - \frac{S_3^2}{72}[k^3]^2 + \ldots,$$

darin

$$[k^3] = [(\alpha\theta_1+\beta\theta_2)^3] = [\alpha^3]\theta_1^3 + 3[\alpha^2\beta]\theta_1^2\theta_2 + 3[\alpha\beta^2]\theta_1\theta_2^2 + [\beta^3]\theta_2^3,$$

$$[k^4] = [(\alpha\theta_1+\beta\theta_1)^4] = [\alpha^4]\theta_1^4 + 4[\alpha^3\beta]\theta_1^3\theta_2 + 6[\alpha^2\beta^2]\theta_1^2\theta_2^2 + 4[\alpha\beta^3]\theta_1\theta_2^3 + [\beta^4]\theta_2^4,$$

. . . .

Aus R entsteht R', wenn man in $[k^3]$, $[k^4]$, ... die Substitutionen (11) durchführt; dadurch wird

$$[k^3] = \frac{1}{(\frac{1}{2}(s_2 - s_1^2))^{3/2}} ([\alpha^3]z_1^3 + 3[\alpha^2\beta]z_1^2 z_2 + 3[\alpha\beta^2]z_1 z_2^2 + [\beta^3]z_2^3),$$

$$[k^4] = \frac{1}{(\frac{1}{2}(s_2 - s_1^2))^2} ([\alpha^4]z_1^4 + 4[\alpha^3\beta]z_1^3 z_2 + 6[\alpha^2\beta^2]z_1^2 z_2^2 + 4[\alpha\beta^3]z_1 z_2^3 + [\beta^4]z_2^4),$$

. . . .

Um endlich R'' zu erhalten, hat man in den letztangeschriebenen Ausdrücken die Gleichungen (13) zur Geltung zu bringen. Aus letzteren folgen für z_1, z_2 die Werthe

$$z_1 = \frac{(h_{22} v_1 - h_{12} v_2) - (h_{22} t_1 - h_{12} t_2)\sqrt{-1}}{h_{11} h_{22}},$$

$$z_2 = \frac{v_2 - t_2\sqrt{-1}}{h_{22}}.$$

Bedenkt man, dass $[\alpha\alpha]$, $[\alpha^3]$, $[\alpha\beta]$, $[\beta\beta]$, $[\beta^3]$, ... sämmtlich Zahlen von der Ordnung n der Anzahl ihrer Summanden sind, so lehrt ein Blick auf die Gleichungen (15′), dass h_{11}, h_{12}, h_{22} Zahlen von der Ordnung $\sqrt{n}$ bedeuten. Demzufolge lassen sich z_1, z_2 als Summen von Brüchen darstellen, deren jeder eine der Variabeln v oder t (diese mit $\sqrt{-1}$ multiplicirt) zum Zähler und eine Zahl der Ordnung $\sqrt{n}$ zum Nenner hat. Daraus kann weiter geschlossen werden, dass $[k^3]$, $[k^4]$, $[k^3]^2$ als Summen von Brüchen sich darstellen werden, deren Zähler durch Producte von Potenzen der Variabeln v und t und deren Nenner durch Zahlen der Grössenordnung $\sqrt{n}$, n, n beziehungsweise gebildet werden. Von den Gliedern dieser Summen kommen bei der vorgeschriebenen Integration nach v_1, v_2 jene in Wegfall, in welchen eine dieser Variabeln in ungerader Potenz auftritt. Es hat dies zur Folge, dass alle von $[k^3]$ zurückbleibenden Glieder eine der Variabeln t_1, t_2 in ungerader Potenz enthalten und daher mit dem Factor $\sqrt{-1}$ erscheinen, so dass von $\frac{S_3\sqrt{-1}}{6}[k^3]$ nur reelle Glieder verbleiben; dagegen enthalten die Glieder, welche $[k^4]$ zurücklässt, entweder gerade Potenzen von t_1, t_2 oder Producte ungerader Potenzen

dieser Veränderlichen, sind also ebenfalls reell und mit ihnen auch die von $\frac{S_4}{24}[k^4]$ verbleibenden Glieder; ähnliche Schlüsse gelten für $\frac{S_3^2}{72}[k^3]^2$, u. s. w.

Lässt man also in R'' alle Glieder weg, welche bei der auszuführenden Integration ohnehin ausfallen, so reducirt sich R'' auf $1+R'''$, wobei R''' eine Summe reeller Brüche bedeutet, deren Zähler nur gerade Potenzen von v_1, v_2 enthalten und deren Nenner Zahlen von der Ordnung $\sqrt{n}$ aufwärts sind. Jedes Glied dieser Summe gibt, vom Coëfficienten und den Potenzen von t_1, t_2 abgesehen, zu einem Integral der allgemeinen Form

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(v_1^2+v_2^2)} v_1^{2i} v_2^{2k}\, dv_1\, dv_2$$

Veranlassung, dessen Werth aus einem von i und k abhängigen Coëfficienten und der Zahl π besteht; insbesondere ist

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-+}^{\infty} e^{-(v_1^2+v_2^2)}\, dv_1\, dv_2 = \pi.$$

Demnach erhält man durch Ausführung der in Gleichung (16) vorgezeichneten Integrationen ein Resultat von der Form

$$p = \frac{dt_1\, dt_2}{\pi^2} e^{-(t_1^2+t_2^2)} . (\pi+\pi R^{(IV)}) = \frac{dt_1 dt_2}{\pi} e^{-(t_1^2+t_2^2)} . (1+R^{(IV)}),$$

worin $R^{(IV)}$ eine Function der Variabeln t_1, t_2, bestehend in einer Summe von Brüchen, deren Nenner durch Zahlen von der Grössenordnung $\sqrt{n}$ aufwärts gebildet werden. Nimmt man sich nun vor, derlei Brüche in Voraussetzung einer sehr grossen Anzahl n von Beobachtungen der Einheit gegenüber zu vernachlässigen, so bleibt für p der Ausdruck

$$p = \frac{dt_1 dt_2}{\pi} e^{-(t_1^2+t_2^2)}. \tag{17}$$

6. Die Wahrscheinlichkeit p bleibt constant, so lange

$$t_1^2+t_2^2 = c^2 \tag{18}$$

ist; drückt man diese Beziehung mit Hilfe der Gleichungen (14)

zunächst in ρ_1, ρ_2 und dann auf Grund der Gleichungen (11) in den ursprünglichen Variabeln ξ, η aus, so lautet sie

$$\frac{(\xi-s_1[\alpha])^2}{2h_{11}^2(s_2-s_1^2)}+\frac{\{h_{11}(\eta-s_1[\beta])+h_{12}(\xi-s_1[\alpha])\}^2}{2h_{11}^2 h_{22}^2(s_2-s_1^2)}=c^2,$$

oder nach einiger Reduction und wenn man für h_{11}, h_{12}, h_{22} die Werthe aus (15′) einführt,

$$[\beta\beta](\xi-s_1[\alpha])^2+[\alpha\alpha](\eta-s_1[\beta])^2-2[\alpha\beta](\xi-s_1[\alpha])(\eta-s_1[\beta])$$
$$=2c^2([\alpha\alpha][\beta\beta]-[\alpha\beta]^2)(s_2-s_1^2).$$

Dies aber ist, weil die Discriminante

$$[\alpha\alpha][\beta\beta]-[\alpha\beta]^2=(\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1)^2+(\alpha_1\beta_3-\alpha_3\beta_1)^2+\ldots$$
$$+(\alpha_2\beta_3-\alpha_3\beta_2)^2+\ldots$$

positiv ausfällt, die Gleichung einer Ellipse, deren Mittelpunkt die Coordinaten $s_1[\alpha]$, $s_1[\beta]$ besitzt. Verschiebt man das Coordinatensystem nach diesem Mittelpunkt oder aber setzt man voraus, dass Fehler gleichen absoluten Betrages dieselbe Wahrscheinlichkeit haben, wornach dann

$$s_1=\int\varepsilon\varphi(\varepsilon)d\varepsilon=0$$

wird, so reducirt sich obige Gleichung auf eine der folgenden Formen:

$$[\beta\beta]\xi^2+[\alpha\alpha]\eta^2-2[\alpha\beta]\xi\eta=2c^2([\alpha\alpha][\beta\beta]-[\alpha\beta]^2)(s_2-s_1^2), \quad (19)$$

$$[\beta\beta]\xi^2+[\alpha\alpha]\eta^2-2[\alpha\beta]\xi\eta=2s_2c^2([\alpha\alpha][\beta\beta]-[\alpha\beta]^2) \quad (20)$$

Damit ist erwiesen, dass **Punkte gleicher Wahrscheinlichkeit in concentrischen, ähnlichen und ähnlich gelegenen Ellipsen angeordnet sind**; im ersten Falle hat der gemeinsame Mittelpunkt die Coordinaten $x'+s_1[\alpha]$, $y'+s_1[\beta]$, im andern Falle fällt er unmittelbar mit der durch die Coordinatenwerthe (5) charakterisirten Lage des zu bestimmenden Punktes zusammen. Diese Ellipsen führen die allgemeine Bezeichnung **Fehlerellipsen**.

Der Kreis (18) steht wegen des linearen Zusammenhanges der Variabeln t_1, t_2 mit ξ, η mit der Ellipse (19), eventuell (20), in eindeutiger Verwandtschaft.

7. In der Art und Weise der Bestimmung der Coëfficienten α_k, β_k gehen Laplace und Bienaymé wesentlich verschiedene Wege.

Laplace integrirt die Wahrscheinlichkeit p, welche in den ursprünglichen Variabeln ξ, η ausgedrückt und unter der Annahme $s_1 = 0$ lautet:

$$p = \frac{d\xi d\eta}{2\pi s_2 \sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2}} \, e^{-\frac{[\beta\beta]\xi^2 + [\alpha\alpha]\eta^2 - 2[\alpha\beta]\xi\eta}{2s_2([\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2)}}, \tag{21}$$

in Bezug auf die eine Veränderliche, z. B. η, innerhalb der Grenzen $\pm\infty$ und findet dadurch die Wahrscheinlichkeit für einen Werth des andern Fehlers, gleichgiltig, welchen Werth der erstere besitzt; mit einem Worte: Laplace betrachtet jeden Fehler für sich ohne Rücksicht auf den andern. Indem er dann den „mittleren zu fürchtenden Werth von ξ“ berechnet, dient ihm die Forderung, dass dieser Werth ein Minimum werde, als Grundlage für die Bestimmung der Coëfficienten.

Anders verfährt Bienaymé. Dieser integrirt die Wahrscheinlichkeit p in Bezug auf beide Variable und zwar auf jenem Werthgebiet, auf welchem die mit ξ, η zusammenhängenden Grössen t_1, t_2 die Bedingung

$$t_1^2 + t_2^2 \lesseqgtr c^2 \tag{22}$$

erfüllen und findet so die Wahrscheinlichkeit P dafür, dass keine der Grössen t_1, t_2 numerisch den Betrag c überschreitet. Die Integration kann in der Weise bewerkstelligt werden, dass man aus (17) mit Hilfe der Gleichung

$$t_1^2 + t_2^2 = u^2$$

eine der Veränderlichen, z. B. t_2, ausscheidet, dann bezüglich der andern, t_1, in den Grenzen $\pm u$ und bezüglich u in den Grenzen $\pm c$ integrirt. So wird

$$P = \frac{1}{\pi}\int_{-c}^{c} u e^{-u^2} du \int_{-u}^{u} \frac{dt_1}{\sqrt{u^2 - t_1^2}} = \frac{2}{\pi}\int_0^c 2u e^{-u^2} du \int_0^u \frac{dt_1}{\sqrt{u^2 - t_1^2}};$$

nun ist zunächst

$$\int_0^u \frac{dt_1}{\sqrt{u^2 - t_1^2}} = \left\{ \arc\sin \frac{t_1}{u} \right\}_0^u = \frac{\pi}{2},$$

dann

$$\int_0^c 2u\,du\,e^{-u^2} = \{e^{-u^2}\}_c^0 = 1-e^{-c^2},$$

daher schliesslich

$$P = 1-e^{-c^2}. \tag{23}$$

Den Werthcombinationen von t_1, t_2, welche die Bedingung (22) erfüllen und deren eine mit der eben berechneten Wahrscheinlichkeit P zu erwarten ist, entsprechen andere von ξ, η, und innerhalb dieser Combinationen bewegen sich ξ und η zwischen gewissen Grenzen. **Jenes System der Coëfficienten** α_h, β_h **nun, für welches diese Grenzen am engsten sind,** wählt Bienaymé und bezeichnet die damit gerechneten Werthe von x', y' als die wahrscheinlichsten Werthe der Unbekannten.

Um diese Idee durchzuführen, handelt es sich zunächst um die Grenzen von ξ und η, welche aus der Bedingung (22) entspringen. — Aus

$$\rho_1 = h_{11}t_1 = t_1\sqrt{[\alpha\alpha]}$$

folgt, dass ρ_1 mit t_1 ein Maximum wird, und da der grösste Werth von t_1, der sich mit (22) verträgt, c ist, so ist

$$c\sqrt{[\alpha\alpha]}$$

der grösste Werth von ρ_1 und demgemäss (nach Gleichung 11), wenn $s_1 = 0$,

$$c\sqrt{2s_2[\alpha\alpha]}$$

der grösste Werth von ξ. Ferner ist nach (14) und an der oberen Grenze von (22)

$$\rho_2 = h_{12}t_1 + h_{22}t_2 = h_{12}t_1 + h_{22}\sqrt{c^2-t_1^2};$$

das Maximum von ρ_2 erfordert, dass

$$\frac{d\rho_2}{dt_1} = h_{12} - \frac{h_{22}t_1}{\sqrt{c^2-t_1^2}} = 0$$

werde, tritt daher für

$$t_1 = \frac{h_{12}c}{\sqrt{h_{12}^2+h_{22}^2}}$$

ein und beträgt

$$c\sqrt{[\beta\beta]};$$

demnach ist

$$c\sqrt{2s_2[\beta\beta]}$$

der grösste Werth von η. Die kleinsten Werthe sind die negativ genommenen grössten. Die gesuchten Grenzen sind also:

$$\begin{aligned} -c\sqrt{2s_2[\alpha\alpha]} < \xi < +\, c\sqrt{2s_2[\alpha\alpha]}, \\ -c\sqrt{2s_2[\beta\beta]} < \eta < +\, c\sqrt{2s_2[\beta\beta]} \end{aligned} \tag{24}$$

und fallen am engsten aus, wenn

$$\begin{aligned} [\alpha\alpha] \text{ ein min.}, \\ [\beta\beta] \text{ ein min.} \end{aligned}$$

wird.

Um diesen Bedingungen zu genügen, vergleichen wir das in Nr. 1 zur Bestimmung der Unbekannten durchgeführte Verfahren mit demjenigen, welches die Methode der kleinsten Quadrate an die Hand gibt. Nach dieser Methode wird aus dem Gleichungssystem (1) das Gleichungspaar

$$\begin{aligned} [aa]x'' + [ab]y'' = [al], \\ [ab]x'' + [bb]y'' = [bl] \end{aligned} \tag{2*}$$

abgeleitet und aus diesem x'', dann y'' in der Weise bestimmt, dass man die Gleichungen zunächst mit unbestimmten Coëfficienten A_1, A_2, hierauf mit B_1, B_2 multiplicirt und addirt, — wodurch einerseits

$$([aa]A_1 + [ab]A_2)x'' + ([ab]A_1 + [bb]A_2)y'' = [al]A_1 + [bl]A_2,$$

anderseits

$$([aa]B_1 + [ab]B_2)x'' + ([ab]B_1 + [bb]B_2)y'' = [al]B_1 + [bl]B_2$$

erhalten wird, — und die A, B den zu ihrer Bestimmung gerade zureichenden Bedingungen

$$\begin{aligned} [aa]A_1 + [ab]A_2 = 1, \quad [aa]B_1 + [ab]B_2 = 0, \\ [ab]A_1 + [bb]A_2 = 0; \quad [ab]B_1 + [bb]B_2 = 1 \end{aligned} \tag{3*}$$

unterwirft. Hiedurch wird

$$\begin{aligned} x'' = [al]A_1 + [bl]A_2 = [(aA_1 + bA_2)l], \\ y'' = [al]B_1 + [bl]B_2 = [(aB_1 + bB_2)l] \end{aligned} \tag{5*}$$

und man überblickt leicht, dass dies Resultat mit dem in Nr. 1 erlangten der Form nach übereinstimmt; es tritt nämlich an Stelle von

$$\alpha_h \; . \; . \; . \; . \; m_h = a_h A_1 + b_h A_2\,;$$
$$\beta_h \; . \; . \; . \quad n_h = a_h B_1 + b_h B_2\,;$$

darin ist, wie man durch Auflösung der Gleichungen (3*) findet,

$$A_1 = \frac{[bb]}{[aa][bb]-[ab]^2},$$

$$A_2 = B_1 = \frac{-[ab]}{[aa][bb]-[ab]^2},$$

$$B_2 = \frac{[aa]}{[aa][bb]-[ab]^2}.$$

Aus den Bedingungen

$$[a\alpha] = 1, \qquad [am] = 1,$$
$$[b\alpha] = 0, \qquad [bm] = 0,$$

welchen die Coëfficienten α_h und m_h bei der einen und der andern Bestimmungsweise der ersten Unbekannten unterworfen werden, folgt durch eine leicht zu erkennende Combination

$$[aA_1\alpha]-[aA_1m]+[bA_2\alpha]-[bA_2m] = 0$$

oder

$$[(aA_1+bA_2)(\alpha-m)] = 0$$

oder

$$[m(\alpha-m)] = 0,$$

folglich ist

$$[mm] = [m\alpha];$$

daraus ergibt sich die Identität

$$[\alpha\alpha]-[mm] = [\alpha\alpha]-2[m\alpha]+[mm],$$

aus welcher weiter

$$[\alpha\alpha] = [mm]+[(\alpha-m)^2]$$

gefunden wird. Hieraus aber geht unmittelbar hervor, dass das Minimum von $[\alpha\alpha]$ eintritt für

$$\alpha_h = m_h.$$

Ebenso beweist man, dass das Minimum von $[\beta\beta]$ eintritt für

$$\beta_h = n_h.$$

Unter diesen Umständen fallen die Werthe (5) und (5*) zusammen, d. h. die Unbekannten sind nach der Methode der kleinsten Quadrate zu bestimmen, sollen ihre Fehler gleichzeitig in die engsten Grenzen eingeschlossen sein.

Es ist nun

$$\min[\alpha\alpha] = [mm] = \frac{[bb]}{[aa][bb]-[ab]^2} = A_1,$$

$$\min[\beta\beta] = [nn] = \frac{[aa]}{[aa][bb]-[ab]^2} = B_2;$$

die minimalen Werthe dieser Summen sind also gleichbedeutend mit den reciproken Werthen der nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmten Gewichte $p_{x'}$, $p_{y'}$ der Unbekannten, so dass die Grenzen (24) jetzt

$$-c\sqrt{2\frac{s_2}{p_{x'}}} < \xi < +c\sqrt{2\frac{s_2}{p_{x'}}},$$

$$-c\sqrt{2\frac{s_2}{p_{y'}}} < \eta < +c\sqrt{2\frac{s_2}{p_{y'}}},$$

lauten; $\sqrt{\frac{s_2}{p_{x'}}}$, $\sqrt{\frac{s_2}{p_{y'}}}$ bedeuten aber die mittleren Fehler $\mu_{x'}$, $\mu_{y'}$ der für die Unbekannten abgeleiteten Werthe, so dass man schliesslich in (23) die Wahrscheinlichkeit für das gleichzeitige Einhalten der Grenzen

$$\begin{aligned} -c\mu_{x'}\sqrt{2} < \xi < +c\mu_{x'}\sqrt{2}, \\ -c\mu_{y'}\sqrt{2} < \eta < +c\mu_{y'}\sqrt{2} \end{aligned} \qquad (25)$$

besitzt.

Bekanntlich schlägt Andrae zur Charakterisirung der Genauigkeit in der Bestimmung des Punktes jene Ellipse vor, welche $c = 1$ entspricht, Helmert dagegen diejenige, für welche $c^2 = \frac{1}{2}$ ist und bezeichnet sie als mittlere Fehlerellipse.

Schliesst man sich der letzteren Wahl an, so hat man für den besonderen Werth von c die Fehlergrenzen

$$\begin{aligned} -\mu_{x'} < \xi < +\mu_{x'} \\ -\mu_{y'} < \eta < +\mu_{y'} \end{aligned} \tag{25*}$$

mit der Wahrscheinlichkeit

$$P = 1 - e^{-1/2} = 0{\cdot}3935, \tag{23*}$$

während bei der üblichen getrennten Betrachtung der Unbekannten sich für dieselben Grenzen ihrer Fehler die Wahrscheinlichkeiten

$$P_{x'} = P_{y'} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{1}{\sqrt{2}}} e^{-t^2} dt = 0{\cdot}6827$$

ergeben.

8. Es ist unschwer zu erkennen, dass die in Nr. 7 in rein analytischem Sinne geführte Ableitung von P eine geometrische Deutung zulässt; es ist nämlich P die Wahrscheinlichkeit, dass der zu bestimmende Punkt innerhalb der durch Gleichung (20) repräsentirten Fehlerellipse liegt.[1] Die Grenzen (25) von ξ und η führen zu denjenigen Tangenten dieser Ellipse, welche der Y- und X-Axe beziehungsweise parallel sind. Legt man der Betrachtung insbesondere die am Schlusse von Nr. 7 eingeführte mittlere Fehlerellipse zu Grunde, so sind zufolge (25*) die Abstände dieser Tangenten von den Coordinatenaxen die mittleren Fehler der Coordinaten des Punktes, speciell der Abstand der zur Y-Axe parallelen Tangente von dieser Axe oder vom Mittelpunkte der mittlere Fehler des Punktes in Richtung der X-Axe und umgekehrt. Diese Verhältnisse sind von der Wahl des Coordinatensystems insofern unabhängig, als sie dieselben bleiben, welches Paar senkrechter Geraden durch den Punkt (5) man zu Coordi-

[1] Die geometrische Deutung hat Bienaymé (l. c. pag. 60) auch berührt, ohne sie weiter auszunützen, indem er zu der Bedingung $t_1^2 + t_2^2 + \ldots + t_m^2 \leqq \gamma^2$ bemerkt: „S'il n'y avait que trois variables, on pourrait exprimer cette condition en disant que les points qu'elles déterminent, quand on les regarde comme des coordonnées rectangulaires, ne sortent pas de la sphère de rayon γ." — Die Deutung für bloss zwei Veränderliche wäre näher gelegen.

natenaxen wählen mag. Daraus schliesst man, dass die mittlere Fehlerellipse den mittleren Fehler ihres Mittelpunktes in jeder Richtung angibt, und zwar als Abstand der zur betreffenden Richtung senkrechten Tangente vom Mittelpunkte. In diesem Sinne ist die mittlere Fehlerellipse thatsächlich geeignet, die Genauigkeit in der Bestimmung des Punktes vollkommen zu charakterisiren. Zu ihrer Construction kann unter anderen der folgende Weg eingeschlagen werden.

Die Tangenten, welche durch (25*) bestimmt werden, bilden ein der Ellipse umgeschriebenes Rechteck, dessen Diagonalen conjugirte Durchmesser sind. Die Gleichungen dieser Diagonalen können in einer der Formen

$$\eta = \pm \frac{\mu_{y'}}{\mu_{x'}} \xi,$$

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{[\beta\beta]}{[\alpha\alpha]}} \xi$$

geschrieben werden, wobei das obere Zeichen für die aus dem ersten in den dritten, das untere für die aus dem zweiten in den vierten Quadranten verlaufende Linie zu nehmen ist. Verbindet man die zweite Form mit der Gleichung der mittleren Fehlerellipse, welche wegen $c^2 = \frac{1}{2}$

$$[\beta\beta]\xi^2 + [\alpha\alpha]\eta^2 - 2[\alpha\beta]\xi\eta = s_2([\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2)$$

lautet, so finden sich für ξ^2, η^2 die Werthe

$$\xi^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2}{[\alpha\alpha][\beta\beta] \mp [\alpha\beta]\sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta]}} s_2[\alpha\alpha],$$

$$\eta^2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\alpha\alpha]\beta\beta] - [\alpha\beta]^2}{[\alpha\alpha][\beta\beta] \mp [\alpha\beta]\sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta]}} s_2[\beta\beta],$$

deren Summe δ^2 offenbar das Quadrat der halben Längen der erwähnten Durchmesser gibt. Das bei der Summirung auftretende Aggregat $s_2[\alpha\alpha] + s_2[\beta\beta] = \mu_{x'}^2 + \mu_{y'}^2$ behält für alle Coordinatensysteme, wie sie oben beschrieben wurden, denselben Werth und zwar auf Grund der bekannten Eigenschaft der Ellipse, dass die

Scheitel der ihr umgeschriebenen rechten Winkel vom Mittelpunkte gleich weit abstehen; bekanntlich ist $\mu_x^2 + \mu_y^2 = \mu^2$ das Quadrat des mittleren Fehlers der Punktbestimmung. Man hat somit

$$\delta^2 = \frac{[\alpha\alpha][\beta\beta]-[\alpha\beta]^2}{[\alpha\alpha][\beta\beta]\mp[\alpha\beta]\sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta]}} \cdot \frac{\mu^2}{2}$$

oder nach einer einfachen Umformung

$$\delta^2 = \left(1 \pm \frac{[\alpha\beta]}{\sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta]}}\right) \cdot \frac{\mu^2}{2}; \tag{26}$$

hier können für $[\alpha\alpha]$, $[\beta\beta]$ die in Nr. 7 bereits gerechneten und ebenso für $[\alpha\beta]$ der zugehörige Werth

$$[\alpha\beta] = [mn] = \frac{-[ab]}{[aa][bb]-[ab]^2} = A_2 = B_1$$

gesetzt werden, wodurch dann

$$\delta^2 = \left(1 \mp \frac{[ab]}{\sqrt{[aa][bb]}}\right) \cdot \frac{\mu^2}{2} \tag{26*}$$

erhalten wird. Über die Vorzeichen ist oben das Nöthige gesagt, Hat man die Längen der Durchmesser aufgetragen, so kann die Ellipse construirt oder eine der bekannten Constructionen zur Ermittelung der Axen durchgeführt werden.

Sollte es sich um eine andere als die mittlere Fehlerellipse handeln, so erhalten die Ausdrücke für δ^2 noch den Factor $2c^2$.

9. An die elementare Wahrscheinlichkeit p, Gleichung (21), lassen sich Betrachtungen anknüpfen, welche geeignet erscheinen. über die Fehlervertheilung Aufschluss zu geben.

a) Verlauf der Wahrscheinlichkeit längs einer Linie. Ist

$$f(\xi, \eta) = 0 \tag{27}$$

die Gleichung dieser Linie, so ergibt sich durch Elimination von η aus p allgemein ein Resultat von der Form

$$p = \chi(\xi)d\xi^2 . e^{-\psi(\xi)}; \tag{28}$$

Gleichung (27) liefert dann für ein bestimmtes ξ das zugehörige

η und (28) die entsprechende Wahrscheinlichkeit, welche folgendermassen zu deuten ist. Stellt AB, Fig. 1, einen Bogen der Curve (27) vor, ist $OP = \xi$, $PP' = d\xi$, so bedeutet p die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt in das Rechteck $MN'M'N$ falle.

Fig. 1.

In dem besonderen Falle, wo die Linie eine durch die wahrscheinlichste Lage des Punktes gehende Gerade, also von der Gleichung

$$\eta = m\xi$$

ist, nimmt p die bekannte Form

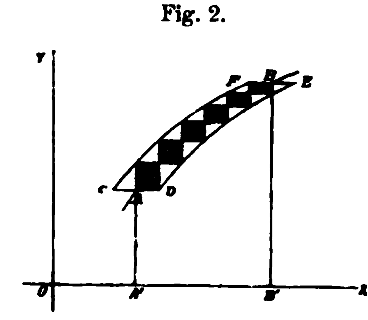
$$p = \text{const. } e^{-h^2\xi^2}$$

des Gauss'schen Fehlergesetzes an.

b) Wahrscheinlichkeit längs einer Linie oder genauer gesprochen, Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt innerhalb eines unendlich schmalen, längs der Linie hinziehenden Flächenstreifens gelegen sei.

Wieder möge (27) die Gleichung der betreffenden Linie und (28) in der oben bemerkten Weise daraus abgeleitet sein. Das Integral von p, genommen zwischen den durch die Endpunkte A, B der Linie, Fig. 2, bezeichneten Grenzen von ξ, würde die Wahrscheinlichkeit vorstellen, dass der Punkt innerhalb eines der Rechtecke, welche in der Figur schraffirt erscheinen und in der Richtung OX die constante Breite $d\xi$ besitzen, enthalten sei. Eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, dass der doppelte Werth des erwähnten Integrals der Wahrscheinlichkeit gleichkommt, der Punkt liege in dem Parallelstreifen $CDEF$ von der Breite $2d\xi$ in der Richtung OX.

Fig. 2.



Wir behandeln hier als besondere Fälle die Wahrscheinlichkeit längs einer Geraden, die durch die wahrscheinlichste Punktlage geht, und längs einer Fehlerellipse.

α) Eliminirt man aus p mit Hilfe der Gleichung

$$\eta = m\xi = \operatorname{tg}\theta . \xi$$

der Geraden AB die Variable η, so wird, wenn man für den Augenblick $[\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2 = \Delta$ setzt,

$$p = \frac{md\xi^2}{2\pi s_2\sqrt{\Delta}} e^{-\frac{[\beta\beta]+[\alpha\alpha]m^2-2[\alpha\beta]m}{2s_2\Delta}\xi^2}$$

und es folgt hieraus nach obiger Erklärung, dass

$$\Pi = \frac{2md\xi}{\sqrt{2\pi s_2([\beta\beta]+[\alpha\alpha]m^2-2[\alpha\beta]m)}}$$

die Wahrscheinlichkeit ist, der Punkt liege in einem längs AB ins Unbegrenzte sich erstreckenden Parallelstreifen, der in der Richtung OX die Breite $2d\xi$, also senkrecht zu AB die Breite

$$2\delta = 2d\xi . \sin\theta$$

besitzt, oder er weiche in der Richtung AB von seiner wahrscheinlichsten Lage ab. Führt man δ an Stelle von $d\xi$ ein, so kommt

$$\Pi = \frac{2\delta}{\sqrt{2\pi s_2([\beta\beta]\cos^2\theta+[\alpha\alpha]\sin^2\theta-2[\alpha\beta]\sin\theta\cos\theta)}} .$$

Für den besonderen Fall $\theta = 0$, also in Richtung der X-Axe ist

$$\Pi_X = \frac{2\delta}{\sqrt{2\pi s_2[\beta\beta]}} = \frac{2\delta}{\mu_{y'}\sqrt{2\pi}},$$

für $\theta = 90°$, d. i. in Richtung der Y-axe

$$\Pi_Y = \frac{2\delta}{\sqrt{2\pi s_2[\alpha\alpha]}} = \frac{2\delta}{\mu_{x'}\sqrt{2\pi}} .$$

Allgemein, das Product

$$s_2([\beta\beta]\cos^2\theta+[\alpha\alpha]\sin^2\theta-2[\alpha\beta]\sin\theta\cos\theta)$$

stellt das Quadrat des mittleren Fehlers in jener Richtung vor,

welche mit der durch θ charakterisirten einen rechten Winkel bildet. Man überzeugt sich hievon durch folgende Betrachtung. Die Quadrate der mittleren Fehler in Richtung der X- und Y-Axe hängen mit der Gleichung der Fehlerellipse in einfacher Weise zusammen; man erhält nämlich $\mu_{x'}^2$, $\mu_{y'}^2$, indem man s_2 mit dem Coëfficienten von η, ξ (beziehungsweise) aus der erwähnten Gleichung multiplicirt. Um daher das Quadrat des mittleren Fehlers in der zu AB senkrechten Richtung zu erhalten, transformire man so, dass AB zur X-Axe, genannte Richtung also zur Y-Axe werde, und multiplicire s_2 mit dem Coëfficienten, den ξ' in der neuen Gleichung annimmt. — Mit Benützung der Transformationsgleichungen

$$\xi = \xi' \cos\theta - \eta' \sin\theta,$$
$$\eta = \xi' \sin\theta + \eta' \cos\theta$$

findet sich für diesen Coëfficienten der Ausdruck

$$[\beta\beta] \cos^2\theta + [\alpha\alpha] \sin^2\theta - 2[\alpha\beta] \sin\theta \cos\theta,$$

womit obige Behauptung erwiesen ist.

Sind also U, V zwei zu einander rechtwinklige Richtungen durch den wahrscheinlichsten Punkt O, μ_u, μ_v die mittleren Fehler des letzteren in diesen Richtungen, Π_u, Π_v die Wahrscheinlichkeiten, dass der wahre Punkt von dem wahrscheinlichsten nach diesen Richtungen abweicht, so ist

$$\Pi_u = \frac{2\delta}{\mu_v\sqrt{2\pi}}, \qquad \Pi_v = \frac{2\delta}{\mu_u\sqrt{2\pi}}. \tag{29}$$

Werden von O aus auf den einzelnen Richtungen Strecken abgetragen, welche den zugehörigen mittleren Fehlern gleich sind, so liegen deren Endpunkte auf der Fusspunktcurve der mittleren Fehlerellipse, welche auf den Punkt O als Pol und die grosse Axe der Ellipse als Polaraxe bezogen die Gleichung hat

$$\rho^2 = A^2 \cos^2\varphi + B^2 \sin^2\varphi;$$

darin bedeuten A, B die Halbaxenlängen der Ellipse. Wird hingegen auf der durch φ gekennzeichneten Richtung die ihr in obigem Sinne zukommende Wahrscheinlichkeit durch eine von O aus abgetragene Strecke r dargestellt, so muss diese, den

Gleichungen (29) entsprechend, dem mittleren Fehler der Richtung $90° + \varphi$, also dem zu $90° + \varphi$ gehörigen Werthe von ρ umgekehrt proportional sein; es gilt also

$$r^2(A^2 \cos^2(90° + \varphi) + B^2 \sin^2(90° + \varphi)) = \varkappa^4,$$

oder

$$r^2(B^2 \cos^2\varphi + A^2 \sin^2\varphi) = \varkappa^4,$$

wobei unter $\varkappa$ eine Constante zu verstehen ist. Dies aber ist die Polargleichung einer Ellipse, deren mit A, B respective zusammenfallende Halbaxen

$$A' = \frac{\varkappa^2}{B}, \quad B' = \frac{\varkappa^2}{A}$$

das Verhältniss $A : B$ aufweisen; die Ellipse ist also der mittleren, daher auch jeder anderen Fehlerellipse ähnlich, mit ihr concentrisch und ähnlich liegend. Dies führt zu dem Satze: Die Halbmesser einer Fehlerellipse geben das Verhältniss der Wahrscheinlichkeiten an, dass der wahre Punkt von seiner wahrscheinlichsten Lage in den durch diese Halbmesser bezeichneten Richtungen abweicht.

β) Die Wahrscheinlichkeit längs eines Bogens der Ellipse (20), für deren Punkte

$$p = \frac{d\xi\, d\eta}{2\pi\, s_2 \sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2}}\, e^{-c^2}$$

ist, kommt gleich dem Ausdrucke

$$\frac{d\xi}{\pi s_2 \sqrt{[\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2}}\, e^{-c^2} \cdot d\eta,$$

das Integral auf alle absoluten Werthe von $d\eta$ zwischen denjenigen Grenzen von ξ ausgedehnt, welche den Endpunkten des Bogens entsprechen. Für die ganze Ellipse kommt dieses Integral gleich dem vierfachen Werthe des Maximums von η, welcher in (24) angegeben ist, die entsprechende Wahrscheinlichkeit ist also

$$\Pi = \frac{4\sqrt{2[\beta\beta]}\, d\xi}{\pi \sqrt{s_2([\alpha\alpha][\beta\beta] - [\alpha\beta]^2)}}\, c e^{-c^2}.$$

Vergleicht man die Wahrscheinlichkeiten Π_1, Π_2 längs zweier durch c_1, c_2 charakterisirten Ellipsen, so findet sich die Beziehung

$$\Pi_1 : \Pi_2 = c_1 e^{-c_1^2} : c_2 e^{-c_2^2}.$$

c) **Wahrscheinlichkeit innerhalb einer (geschlossenen) Linie.** Diese Wahrscheinlichkeit ergibt sich durch Integration von p in Beziehung auf ξ sowohl als η; und zwar hat sich das Integral auf alle Werthcombinationen der Variabeln zu erstrecken, welche den innerhalb der Linie gelegenen Punkten der Ebene entsprechen.

Von besonderem Interesse ist hier der Fall, wo die Linie eine der Fehlerellipsen ist; die betreffende Wahrscheinlichkeit P wurde bereits in Gleichung (23), Nr. 7, gefunden. Hier mögen an das Resultat weitere Betrachtungen geknüpft werden.

Es ist nicht unwesentlich zu bemerken, dass sich die Wahrscheinlichkeit P auf Punktlagen bezieht, welche innerhalb gleichwahrscheinlicher Grenzen eingeschlossen sind, und dadurch mit der Wahrscheinlichkeit eines Fehlers zwischen gleichwahrscheinlichen Grenzen bei einer einfachen Fehlerreihe, insbesondere zwischen entgegengesetzt gleichen Grenzen bei symmetrischer Fehlervertheilung, in Analogie steht.

Um einen Einblick in die Vertheilung der Punktlagen zu erlangen, eignet sich der folgende Vorgang. Man ertheilt P oder c eine Reihe äquidistanter Werthe und rechnet die entsprechenden Werthe von c, beziehungsweise P. In Ausführung des ersten Modus haben wir P in Intervallen von 0·01 fortschreiten lassen und dadurch folgende Tafel construirt.

P	c	Diff.	P	c	Diff.
0·00	0·0000	1002	0·10	0·3246	168
0·01	0·1002	419	0·11	0·3414	161
0·02	0·1421	320	0·12	0·3575	157
0·03	0·1741	280	0·13	0·3732	152
0·04	0·2021	244	0·14	0·3884	147
0·05	0·2265	222	0·15	0·4031	145
0·06	0·2487	197	0·16	0·4176	141
0·07	0·2694	193	0·17	0·4317	138
0·08	0·2887	184	0·18	0·4455	135
0·09	0·3071	175	0·19	0·4590	134

P	c	Diff.	P	c	Diff.
0·20	0·4724	131	0·60	0·9572	132
0·21	0·4855	130	0·61	0·9704	133
0 22	0·4985	127	0·62	0·9837	134
0·23	0·5112	127	0·63	0·9971	137
0·24	0·5239	125	0·64	1 0108	138
0·25	0·5364	123	0.65	1·0246	141
0·26	0·5487	123	0·66	1·0387	142
0·27	0·5610	122	0·67	1·0529	146
0·28	0·5732	120	0·68	1·0675	147
0·29	0·5852	120	0·69	1·0822	151
0·30	0·5972	120	0·70	1·0973	153
0·31	0·6092	118	0·71	1·1126	157
0·32	0·6210	119	0·72	1·1283	160
0·33	0·6329	117	0·73	1·1443	163
0·34	0 6446	117	0·74	1·1606	168
0·35	0·6563	118	0·75	1·1774	172
0·36	0·6681	116	0·76	1·1946	177
0·37	0·6797	117	0·77	1·2123	182
0·38	0·6914	117	0·78	1·2305	188
0·39	0·7031	116	0·79	1·2493	193
0·40	0·7147	115	0·80	1·2686	201
0·41	0·7262	119	0·81	1·2887	208
0·42	0·7381	118	0·82	1·3095	217
0·43	0·7499	116	0·83	1·3312	225
0·44	0·7615	117	0·84	1·3537	237
9·45	0·7732	118	0 85	1·3774	248
0·46	0·7850	118	0·86	1·4022	262
0·47	0·7968	119	0·87	1·4284	277
0·48	0·8087	119	0·88	1·4561	296
0·49	0 8206	120	0 89	1·4857	317
0·50	0·8326	120	0·90	1·5174	343
0·51	0·8446	121	0·91	1·5517	376
0·52	0.8567	122	0·92	1·5893	414
0·53	0·8689	123	0·93	1·6307	467
0·54	0·8812	124	0·94	1 6774	534
0·55	0 8936	125	0·95	1·7308	633
0·56	0·9061	126	0·96	1·7941	785
0·57	0·9187	127	0·97	1·8726	1053
0·58	0·9314	129	0·98	1·9779	1681
0·59	0·9443	129	0·99	2·1460	∞
			1·00	∞	

Die geometrische Bedeutung dieses Vorganges ist die Zerlegung der Ebene durch eine Schaar von Fehlerellipsen in elliptische Ringe vön solcher Beschaffenheit, dass der wahre Punkt in jedem dieser Ringe mit derselben Wahrscheinlichkeit 0·01 zu erwarten ist. Die Differenzen von c sind den diametralen Breiten der Ringe proportional; aus der Betrachtung der Tabelle folgt daher, dass die Ringbreite anfangs rasch, bald aber langsamer abnimmt, dann auf einem ziemlich ausgedehnten Gebiet (etwa von $P = 0{\cdot}30$ bis $P = 0{\cdot}50$) nahe constant bleibt, um schliesslich, und zwar immer rascher, zuzunehmen.

In dem Differential von P, d. i.

$$\Pi_c = dP = 2cdce^{-c^2},$$

hat man die Wahrscheinlichkeit einer Punktlage in der ringförmigen, von den benachbarten, c und $c+dc$ entsprechenden, Ellipsen begrenzten Fläche. Zu einer Vorstellung über die Vertheilung der Punktlagen innerhalb eines solchen Ringes führt die Verbindung der Wahrscheinlichkeiten Π_c und Π_u (Gleich. (29)), deren Product

$$\Pi_c \Pi_u = \frac{2\delta}{\mu_v \sqrt{2\pi}} 2ce^{-c^2} dc$$

die Wahrscheinlichkeit angibt, dass der wahre Punkt in eines der beiden Vierecke falle, welche aus dem elliptischen Ringe durch den in der Richtung U hinziehenden Parallelstreifen von der Breite 2δ ausgeschnitten werden. Soll diese Wahrscheinlichkeit bei demselben c für verschiedene Richtungen U dieselbe bleiben, so muss das Verhältniss $\frac{\delta}{\mu_v}$ constant, oder die Breite 2δ dem ihrer Richtung entsprechenden mittleren Fehler proportional sein: es hat also 2δ von dem Scheitel der kleinen Axe gegen jenen der grossen Axe in derselben Weise abzunehmen wie die Radienvectoren der Fusspunktcurve von der grossen Axe gegen die kleine sich verringern.

XXI. SITZUNG VOM 14. OCTOBER 1880.

Das k. und k. Ministerium des Äussern übermittelt einen Bericht des österr.-ungar. Consuls in Manila, Herrn J. C. Labhart, über die am 18. und 20. Juli d. J. daselbst stattgefundenen Erdbeben.

Der Secretär legt zwei Dankschreiben vor, und zwar von Herrn Prof. Dr. Leander Ditscheiner in Wien für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede und von Sir Lewis Swift in Rochester (U. S. A.) für die ihm von der Akademie zuerkannte goldene Kometen-Medaille.

Herr Prof. Dr. Rob. Latzel in Wien übersendet die Pflichtexemplare seines mit Unterstützung der Akademie herausgegebenen Werkes: „Die Myriopoden der österreichisch-ungarischen Monarchie. Erste Hälfte: Die *Chilopoden*".

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker übersendet eine für den Anzeiger bestimmte Mittheilung: „Über das Zuckungsgesetz".

Herr Dr. M. Margules in Wien übersendet eine für den Anzeiger bestimmte „Notiz über die Rotation einer Flüssigkeit in einem rechtwinkligen vierseitigen Prisma".

Herr Dr. Franz Hočevar, k. k. Gymnasiallehrer in Innsbruck, übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Über die Erweiterung eines geometrischen Lehrsatzes von Varignon".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Algorithmen zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Symbols" und
2. „Über eine specielle symmetrische Determinante", beide Abhandlungen von Herrn Prof. Leop. Gegenbauer an der Universität Innsbruck.

3. „Über die Frage, unter welchen Bedingungen eine binäre Form m^{ter} Ordnung Theiler einer binären Form n^{ter} Ordnung ist", von Herrn Dr. B. Igel in Wien.
4. „Über eine Verbindung von Bor mit Wasserstoff", von Herrn B. Reinitzer, Assistent an der deutschen technischen Hochschule in Prag.
5. „Methode zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd" und
6. „Trennung des Silbers insbesondere von Blei", letztere beiden Arbeiten von Herrn Ed. Donath, Adjunct der Lehrkanzel für Chemie und Probirkunde an der Bergakademie in Leoben.

Das w. M. Herr Hofrath Ritter von Hochstetter überreicht einen vorläufigen Bericht des Herrn Dr. Aristides Brezina „über neue oder wenig bekannte Meteoriten".

Herr Dr. F. Kratschmer in Wien überreicht eine Abhandlung: „Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Glykogen, Dextrin und Amylum".

Herr A. Graf v. Buonaccorsi di Pistoja, k. k. Oberlieutenant des Ruhestandes in Wien, überreicht eine Abhandlung: „Über den Auftrieb im Gegensatze zur Schwerkraftswirkung und insbesondere über ein neues Schulexperiment zur Demonstration des durch die Bewegung erzeugten Auftriebes".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Entrega 192. Tomo XVII. Julio 15. Habana, 1880; 8°.

Academy, the American of Arts and Sciences: Proceedings. New Series. Vol. VII. Whole series. Vol. XV. Part 2. From December 1879, to May 1880. Boston, 1880; 8°.

— the royal Irish: Transactions. Vol. XXVI. Dublin, London, Edinburgh, 1879; gr. 4°.

— — Proceedings. Vol. II., Ser. 2. Nr. 1. November 1871. — Vol. III, Ser. 2. Nr. 4. April, 1880. Dublin, London, Edinburgh; 8°.

— Cunningham, Memoirs. Nr. 1. On the Cubic Transformations. Dublin, 1880; gr. 4°.

Akademie, königliche, gemeinnütziger Wissenschaften zu Erfurt: Jahrbücher. N. F. Heft X. Erfurt, 1880; 8⁰.

Apotheker-Verein, Allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVIII. Jahrgang, Nr. 29. Wien, 1880; 4⁰.

Central-Anstalt, für Meteorologie und Erdmagnetismus, königl. ungarische: Jahrbücher. VII. Band. Jahrgang 1877. Budapest, 1879; 4⁰.

Central-Commission, k. k., zur Erforschung und Erhaltung der Kunst- u. historischen Denkmale: Mittheilungen. VI. Bd. 3. Heft. Wien, 1880; gr. 4⁰.

— — k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1878. 5. u. 6. Heft. Wien, 1879; 8⁰.

Commission de la Carte géologique de la Belgique: Texte explicatif du Levé géologique de la Planchette d'Anvers, de Beveren, de Boom, de Malines. Bruxelles, 1880; 8⁰.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome XCI. Nr. 13. Paris, 1880; 4⁰.

Gesellschaft, Naturforschende in Danzig: Danzig in naturwissenschaftlicher und medizinischer Beziehung. Danzig, 1880; 8⁰.

— österr., für Meteorologie. Zeitschrift. XV. Band. October-Heft 1880. Wien; 4⁰.

— königl. böhmische der Wissenschaften in Prag: Sitzungsberichte. Jahrgang, 1879. Prag, 1880; 8⁰.

Handels-Ministerium, k. k. Statistisches Departement: Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr während des Jahres 1879. XX. Band, 1. Heft. Wien, 1880; 4⁰.

Holtz, W. D.: Über die Zunahme der Blitzgefahr und ihre vermuthlichen Ursachen. Greifswald, 1880; 8⁰.

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik. X. Band, 1. u. 2. Heft. Berlin, 1880; 8⁰.

Journal, the American of Otology. Vol. II. Nr. 3. July, 1880. New-York; 8⁰.

— — of Science. 3. Series. Vol. XX. Nr. 15, 16 & 17. New Haven, 1880; 8⁰.

Karpathen-Verein, ungarischer: Jahrbuch. VII. Jahrgang, 1880. Késmark; 8⁰.

Landes-Museum, naturhistorisches von Kärnten: Jahrbuch. XXVII.—XXVIII. Jahrgang. Klagenfurt, 1880; 8°,

Militär-Comité, k. k., technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Genie-Wesens. Jahrgang 1880. 6., 7. & 8. Heft. Wien, 1880; 8°.

Musée Teyler: Archives. Vol. V. 2e partie. Haarlem, Paris, Leipsic, 1880; 4°. — Untersuchungen über den Bau und die Entwicklungsgeschichte der Hirudineen, von Dr. C. K. Hoffmann, Haarlem, 1880; gr. 4°.

Nature. Vol. XXII. Nr. 571. London, 1880; 4°.

Nuovo Cimento. 3a serie. Tome VII. Maggio e Guigno. 1880. Pisa; 8°.

Observatory, The: A monthly review of Astronomy. Nr. 40—42. August—October. London, 1880; 8°.

Societas scientiarum fennica: Acta. Tomus XI. Helsingforsiae, 1880; gr. 4°. — Bidrag till Kännedom of Finlands Natur och Folk. 32. Heft. Helsingfors, 1879; 8°.

— pro Fauna et Flora fennica; Meddelanden. 5 Häftet. Helsingfors, 1880; 8°.

Société Hollandaise des sciences à Harlem: Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles. Tome XIV. 1e & 2e Livraisons. Harlem, 1880; 8°.

— des sciences de Finlande: Observations météorologique. Année 1878. Helsingfors, 1880; 8°.

— Philomatique de Paris: Bulletin. 7e série. Tome III. Nr. 2—5. 1878—79. Paris, 1879; 8°. — Tome IV. Nr. 1. 1879—80. Paris, 1880; 8°.

— des Ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. 4e serie, 33e Année, 6e—8e cahier. Paris, 1880; 8°.

Sociéty, the Royal astronomical: Monthly Notices. Vol. XL. Nr. 8. June 1880. London; 8°.

— the American geographical: Bulletin. 1879. Nr. 4. New York, 1880; 8°.

— the royal microscopical: Journal. Vol. III. Nr. 4. August 1880. London and Edinburg; 8°.

— the Boston of Natural Hystory: Memoirs. Vol. III. Part. 1. Number 3. Boston, 1879; 4.

Society, the Boston of Natural Hystory: Proceedings. Vol. XX. Part. 2. November 1878—April 1879. Boston, 1879; 8°. -- Part 3. April 1879—January, 1880. Boston,; 8°.

— — Contributions to the Geology af Eastern Massachussets by William O. Crosby. Boston, 1880; 8°.

— the royal of Edinburgh: Transactions. Vol. XXVIII. Part 3: For the session 1877—78. Edinburgh; 4°. — Vol. XXIX. Part 1. For the session 1878—79. Edinburgh; 4°.

— Proceedings. Session 1878—79. Vol. X. Nr. 103. Edinburgh; 8°.

Verein, Naturwissenschaftlicher zu Hamburg: Abhandlungen. VII. Band, I. Abtheilung. Hamburg, 1880; 4°.

— Verhandlungen von Hamburg, Altona, im Jahre 1879. N. F. IV. Hamburg, 1880; 8°.

— Siebenbürgischer, für Naturwissenschaften in Hermannstadt: Verhandlungen der Mittheilungen. XXX. Jahrgang. Hermannstadt, 1880; 8°.

— militär-wissenschaftlicher, in Wien: Organ. XXI. Band 2. & 3. Heft, 1880. Wien; 8°.

Vierteljahresschrift, österreichische, für wissenschaftliche Veterinärkunde. LIV. Band, 1. Heft. (Jahrgang 1880, III.) Wien; 8°.

Wieden, k. k. Krankenhaus: Bericht vom Solar-Jahre 1879. Wien, 1880; 8°.

Wiener Medizin. Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 41. Wien, 1880; 4°.

Methode zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd.

Von **Ed. Donath,**
k. k. Adjunct der Lehrkanzel für Chemie und Probirkunde an der Bergakademie in Leoben.

Bekanntlich wird in den meisten Fällen die Thonerde neben Eisenoxyd nicht direct bestimmt, sondern aus der Gesammtmenge der beiden Oxyde und der Menge des auf irgend eine Art massanalytisch bestimmten Eisenoxydes ermittelt. Die Titrirmethoden des Eisens sind zwar im Allgemeinen genau; es kann jedoch diese indirecte Bestimmung der Thonerde dann mit einer grösseren Ungenauigkeit behaftet sein, wenn die Fehler bei der Bestimmung der Gesammtmenge und der Menge des Eisenoxyds sich summiren. Dass dennoch nur selten eine factische Trennung und Bestimmung der Thonerde erfolgt, liegt in den Schwierigkeiten, mit denen eine solche verknüpft ist. Denn genaue Resultate liefert nur die Schmelzung der beiden Oxyde im Silbertiegel mit Ätzkali und Ausziehen des löslichen Aluminates mit Wasser. Allein die Anwendung eines Silbertiegels ist, wie auch Rose in seinem bekannten Werke betreffenden Ortes [1] bemerkt, immer unangenehm; zudem geht dabei zuletzt beim Waschen mit kochendem Wasser das Eisenoxyd gern durchs Filter.

In Folgendem beschreibe ich eine Methode, welche gestattet, die Thonerde direct neben Eisenoxyd, jedoch nicht letzteres gleichzeitig, zu bestimmen und deren Anwendung sich hauptsächlich dann empfiehlt, wenn man eine Controle der indirecten Bestimmung haben will.

Bekanntlich besitzt das Aluminium nicht das Vermögen Cyan oder gepaarte Cyanverbindungen zu bilden, während diese Fähigkeit in hohem Grade dem Eisen zukömmt. Fügt man zu

---

[1] 6. Auflage, Seite 105.

einer das Eisen als Oxydul enthaltenden Lösung Cyankalium im Überschuss hinzu, so löst sich der anfangs gebildete, braungelbe Niederschlag unter Bildung von Ferrocyankalium vollständig wieder auf, besonders leicht beim Erwärmen und gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Ätzkali. [1] Auch Thonerde wird von einem Überschuss von Cyankalium genau so wie von Ätzkali gelöst, ohne dass jedoch eine ähnliche Umsetzung derselben erfolgt und zersetzt man das Cyankalium durch blossen Zusatz von Essigsäure oder irgend einer Mineralsäure, so lässt sich die Thonerde durch ihre gewöhnlichen Fällungsmittel, wie z. B. Ammoncarbonat vollständig wieder abscheiden. Auf dieses Verhalten ist die Methode zur directen Bestimmung der Thonerde basirt, deren Ausführung im Folgenden beschrieben ist.

Die Eisenoxyd und Thonerde enthaltende Lösung wird eventuell auf ein kleineres Volum, ungefähr 100 CC. eingedampft, oder man nimmt zweckmässiger einen entsprechenden aliquoten Theil der Lösung. Nun wird die freie Säure durch Zusatz von Ammoniak grösstentheils abgestumpft, so dass nur noch eine ganz geringe Menge derselben vorhanden ist. Anderseits erhitzt man in einem geräumigen Becherglase eine mit etwas Ammoniak versetzte Lösung von überschüssigem Cyankalium (15—20 Grm. auf 0·1—0·3 Grm. Eisenoxyd) bis fast zum Kochen; das Volumen der Cyankaliumlösung soll mindestens doppelt so gross sein, als das der Eisenoxyd- und Thonerdelösung. Zu dieser hat man inzwischen unter Umrühren so lange von einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, bis dieselbe durch vollständige Reduction des Eisenoxydes zu Eisenoxydul ganz farblos geworden ist. Sie wird nun ganz langsam (unter schliesslichem Nachspülen) in die heisse Cyankaliumlösung eingegossen und diese durch ungefähr eine Minute noch erwärmt. Die entstandene Lösung soll eine gelbe, etwas ins Grünliche gehende, aber keine braunliche Färbung besitzen; sie wird durch sofortiges Einstellen in kaltes Wasser möglichst rasch und vollständigst abgekühlt. Man setzt sodann Essigsäure zu, bis die Flüssigkeit deutlich sauer reagirt und schliesslich sofort Ammoncarbonat bis zur alkalischen Reaction. Der entstandene Niederschlag von

[1] Siehe auch Fresenius, Journal für prakt. Chemie. 74. Bd., S. 252.

Thonerde wird vollständig absitzen gelassen, sodann aber unverweilt abfiltrirt und mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen. Die so erhaltene Thonerde ist dann fast völlig weiss, wenn in der ursprünglichen Lösung relativ wenig Eisen vorhanden war; bei grossem und überwiegendem Eisengehalt ist sie aus später anzuführenden Gründen meistens schmutzig gelbgrünlich gefärbt.

Ist der Niederschlag rein weiss, so kann er sofort geglüht und gewogen werden; im entgegengesetzten Falle digerirt man sofort Filter mit Niederschlag mit heisser verdünnter Salzsäure (1 : 4), wodurch die Thonerde gelöst wird, während die die Färbung bedingenden Eisencyanide, dabei in einen berlinerblauartigen Körper übergehend, ungelöst bleiben. Nach einigem Absitzen filtrirt man die Lösung ab und bestimmt in derselben die Thonerde mit Ammoniak in bekannter Weise.

Zur Beurtheilung der Verwendbarkeit dieser Methode mögen folgende Belegresultate dienen:

30 CC. einer Alaunlösung gaben, mit Ammoniak entsprechend gefällt, 0·1200 Grm. Thonerde, mit Ammoncarbonat (in der Kälte) 0·1196 Grm.

Mit dieser Lösung und einer Eisenchloridlösung, die in 25 CC. 0·1420 Gr. Fe_2O_3 enthielt, wurden Mischungen hergestellt, enthaltend:

1.	0·0800	Grm.	Al_2O_3	und	0·1420	Grm.	Fe_2O_3.
2.	0·0800	„	„	„	„	„	„
3.	0·1200	„	„	„	„	„	„
4.	0·1600	„	„	„	„	„	„
5.	0·1200	„	„	„	0·2840	„	„
6.	0·1200	„	„	„	0·4260	„	„
7.	0·1200	„	„	„	„	„	„

Dieselben lieferten nach der beschriebenen Methode:

1.	0·0814	Grm.	Al_2O_3.
2.	0·0816	„	„
3.	0·1222	„	„
4.	0·1612	„	„
5.	0·1255	„	„
6.	0·1253	„	„
7.	0·1280	„	„

Die Niederschläge 1 bis inclusive 4 waren weiss, nach dem Glühen kaum bemerkbar gelblich gefärbt; die anderen waren schmutzig und nach dem Glühen stark gelblich gefärbt. Bei drei weiteren Versuchen mit Mischungen, enthaltend 0·1200 Grm. Al_2O_3 und 0·2840 Grm. Fe_2O_3, wurden die mit Ammoncarbonat erhaltenen Niederschläge nach dem Auswaschen sofort, wie angeführt, mit heisser, verdünnter Salzsäure behandelt und in der abfiltrirten Lösung die Thonerde mit Ammoniak bestimmt.

Erhalten wurden:

1. 0·1210 Grm. Al_2O_3
2. 0·1208 „ „
3. 0·1190 „ „

Es ist ersichtlich, dass, wie bereits angeführt, bei grösserem Eisengehalte der Lösung auch die Resultate der Thonerdebestimmung zu hoch ausfallen; es rührt dieses gewiss von der grossen Veränderlichkeit des vorhandenen Ferrocyanammoniums her, welches bekanntlich beim Abdampfen der Lösung ja auch beim längeren Stehen derselben an der Luft sich unter Abscheidung von Eisencyaniden zu zersetzen beginnt; desshalb ist die vorgeschriebene Schnelligkeit der Ausführung nothwendig. Bei geringeren Eisengehalten und genauester Befolgung der angegebenen Massregeln gibt die Methode jedoch hinreichend genaue Resultate, sodass sie sich sowohl zur Bestimmung der Thonerde an und für sich als zur Controle der indirecten Bestimmung eignet.

Trennung des Silbers, insbesonders von Blei.

Von **Ed. Donath,**
k. k. Adjunct der Lehrkanzel für Chemie und Probirkunde an der Bergakademie in Leoben.

Die Bestimmung des Silbers neben anderen Metallen ist fast immer sehr genau und bequem, nur bei Anwesenheit von Blei bietet dieselbe einige Schwierigkeiten. Bei der Fällung als Chlorsilber muss die Mitfällung von Chlorblei durch bekannte Mittel möglichst vermieden werden, die Abscheidung des Bleies als Bleisulfat ist bei einigermassen grösseren Silbermengen wegen der Schwerlöslichkeit des Silbersulfates überhaupt nicht ausführbar und selbst bei geringeren Silbermengen ist dieselbe, wie in allen Fällen, wo wie hier kein Zusatz von Alkohol erfolgen darf, nicht genau.

Folgendes Verfahren gestattet eine sehr bequeme und scharfe Trennung des Silbers vom Blei. Versetzt man eine ammoniakalische Silberlösung mit (völlig reinem) Glycerin und erhitzt zum Kochen, so bleibt dieselbe ganz unverändert; nach Zusatz von Kali oder Natronlauge aber scheidet sich bei weiterem Erwärmen alles Silber als feines graues Pulver aus, mitunter, insbesonders bei grösseren Silbermengen sich an die Gefässwände spiegelnd anlegend. Diese Reaction ist sehr empfindlich. Wenn man eine Lösung, die ein Milligramm Silber enthält, nach dem Zusatz von Ammoniak, Glycerin und Kalilauge auf 60 CC. verdünnt und dann zum Kochen erhitzt, so ist noch ganz deutlich die Ausscheidung von Silber wahrzunehmen, welches abfiltrirt und gewogen werden kann. Versetzt man aber eine Silberlösung, die in dem gleichen Volum von 60 CC. ebenfalls ein Milligramm Silber enthält, mit einem Tröpfchen verdünnter Salzsäure, so ist zwar noch ein deutliches Opalisiren der Flüssigkeit zu bemerken, allein es gelingt selbst bei längerem Digeriren in der Wärme schwer oder gar nicht, eine völlige Ausscheidung des Chlorsilbers und Klärung der Flüssigkeit zu bewirken.

Versetzt man eine Bleilösung mit Glycerin und Ammoniak, so löst sich der entstehende Niederschlag beim Erwärmen, wenn auch schwierig, auf; bei Zusatz von Kali oder Natronlauge aber erfolgt selbstverständlich schon in der Kälte vollständige Lösung, welche beim Kochen ganz unverändert bleibt. Da nun aber aus ammoniakalisch-kalischer Lösung Silber durch Glycerin beim Erwärmen vollständig ausgeschieden wird, so ist damit eine genaue und bequeme Trennung des Silbers vom Blei ermöglicht. Zur Ausführung derselben versetzt man die (fast immer salpetersaure) Lösung der beiden Metalle in einem Becherglase oder zweckmässiger in einem geräumigen Porzellantiegel mit 4—5 CC. reinen Glycerins, sodann mit einem Überschuss von Ammoniak und 10—15 CC. concentrirter Kali- oder Natronlauge; hiebei erfolgt jedenfalls vollständig klare Lösung. Man erhitzt nun zum Kochen und erhält 3—5 Minuten bei dieser Temperatur, wobei man häufig mit dem Glasstabe umrührt, um namentlich bei grösseren Mengen Silbers das zu feste Anlegen desselben an die Gefässwände zu verhindern. Die Flüssigkeit wird nun vollständig abkühlen gelassen, das ausgeschiedene Silber abfiltrirt, zuerst mit kochendem Wasser, dann mit heisser verdünnter Essigsäure und schliesslich wieder mit kochendem Wasser gewaschen; es muss nach dem Glühen ganz hellweiss sein. Das Waschen mit heisser verdünnter Essigsäure ist erforderlich, um geringe Mengen von Blei, die bei der beim Waschen erfolgenden Verdünnung der Lösung durch Absorption von Kohlensäure herausfallen können, in Lösung zu bringen. In dem farblosen Filtrat wird nach der Neutralisirung desselben durch Essigsäure, das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Schwefelblei gefällt und in bekannter Weise bestimmt.

Diese Trennung des Silbers vom Blei ist desshalb noch anwendbarer, weil sie auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Wismuth ausgeführt werden kann, indem deren Oxyde ebenfalls in glyceriniger Kali- oder Natronlauge löslich sind. Die Ausführung der Trennung ist ganz gleich der vorher beschriebenen.

Schliesslich seien hier noch einige Versuchsresultate als Belege angeführt.

10 CC. einer Silbernitratlösung gaben Chlorsilber:

I. 0·0906 und II. 0·0904 Grm. entsprechend 0·0681 Grm. Silber.

25 CC. einer Bleiacetatlösung gaben 1·4975 Grm. PbS.

Mischungen von 1. 10 CC. Silber- und 25 CC. Bleilösung,
2. 30 „ „ „ „ „ „
3. 1 „ „ „ „ „ „
4. 0·2 „ „ „ „ „ „

gaben nach beschriebener Methode:

1. 0·0685 Grm. Silber
2. 0·2068 „ „
3. 0·0069 „ „
4. 0·0018 „ „

und

1. 1·4982 Grm. PbS.
2. 1·4960 „ „
3. 1·4965 „ „
4. nicht bestimmt.

Über eine feste Verbindung von Bor mit Wasserstoff.

Von **B. Reinitzer,**
k. k. Assistenten an der deutschen technischen Hochschule zu Prag.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. W. F. Gintl.)

Berzelius hebt unter den Eigenschaften des amorphen Bors als besonders bemerkenswerth hervor, dass dasselbe im frisch bereiteten Zustande in nicht unbeträchtlicher Menge in Wasser löslich sei. Nachdem er die Darstellung dieses Elementes aus Borsäure und Borfluorkalium beschrieben hat, fährt er fort: „Das Bor wird auf diese Weise in Gestalt eines dunkelbräunlichen, etwas ins Grüne ziehenden Pulvers erhalten. Beim Auswaschen zeigt es gewöhnlich die Erscheinung, dass, nachdem die erste Flüssigkeit, welche nach den verschiedenen Operationsweisen entweder borsaures Kali oder Fluorkalium enthält, abgeschieden ist, die hierauf durchgehende Flüssigkeit sich zu färben anfängt, so dass endlich, wenn alles Salz weg ist, eine dunkelgelbe Auflösung durchs Filtrum geht. Diess ist eine Auflösung von Bor in Wasser. Man kann sie verhindern, wenn das Auswaschen mit einer verdünnten Salmiakauflösung und zuletzt zur Wegschaffung des Salmiaks mit Alkohol geschieht. Die Auflösung des Bors ist gelb, mit einem Stich ins Grüne. Wird sie mit Salmiakauflösung vermischt, so trübt sie sich und nach einer Weile fällt das Bor zu Boden. Wird sie zur Trockene verdampft, so hinterlässt sie das Bor als einen durchscheinenden, gelblichgrünen Überzug, der bei vollkommenem Austrocknen undurchsichtig wird, Sprünge bekommt, und zu einem gröblichen, dem des ungelösten Theiles des Bors vollkommen gleichenden Pulver zerfällt. Durch Erhitzen im luftleeren Raume oder in nicht Sauerstoff enthaltenden Gasarten verliert das Bor diese Art von Auflöslichkeit im Wasser. Diese Löslichkeit eines nicht gasförmigen und nicht flüchtigen Grundstoffes in Wasser ist bis jetzt eine dem Bor nur allein angehörige

Eigenschaft. Sie scheint auszuweisen, dass auch das Bor verschiedene allotropische Zustände hat, von denen einer entsteht, wenn sich das mit überschüssigem Kalium reducirte Bor mit einer Portion von diesem Überschuss verbindet, welche sich davon auf nassem Wege durch Oxydation auf Kosten des Wassers wieder abscheidet, und der andere eintritt, wenn man Bor für sich der Glühhitze aussetzt".

Berzelius führt im weiteren Verlaufe seiner Beschreibung des Bors und seiner Verbindungen noch zwei weitere Eigenschaften an, welche seine Ansicht, dass das amorphe Bor in zwei allotropen Modificationen existire, zu bestätigen scheinen. Frisch dargestelltes, noch nicht erhitztes Bor zeigt eine geringere Dichte als concentrirte Schwefelsäure und schwimmt daher auf und in derselben. Wird das Bor aber in einer indifferenten Atmosphäre zum Weissglühen erhitzt, so wird es so compact, dass es in concentrirter Schwefelsäure untersinkt.

Nicht geglühtes amorphes Bor entzündet sich in einer Chloratmosphäre von selbst und verbrennt zu Borchlorid. Das geglühte Bor hat die Selbstentzündlichkeit verloren. Neuere Autoren scheinen der Ansicht zu sein, dass diese Verschiedenheit der Eigenschaften nur auf eine Ungleichheit der Dichte, auf eine Verschiedenheit des Grades der Vertheilung zurückzuführen sei, welche dadurch zu Stande kommt, dass das frisch dargestellte, hochgradig fein vertheilte Bor beim Erhitzen auf Weissgluth eine beginnende Sinterung erfährt, wodurch es compacter und gegen Reagentien widerstandsfähiger wird als vorher. Diese Erklärung verdient wegen ihrer Einfachheit den Vorzug vor der Berzelius-schen; es ist indessen noch eine dritte Art der Auffassung dieser Verhältnisse möglich, welche mir ebensoviel Wahrscheinlichkeit für sich zu haben scheint wie die zweite. Es ist nämlich, wie schon Berzelius bemerkt, anzunehmen, dass bei der Reduction der Borsäure durch Kalium das im Entstehungszustande auftretende Bor wenigstens theilweise mit dem im Überschuss vorhandenen Kalium zu Borkalium sich vereinigt und dass das letztere beim Zusammenbringen der Reactionsmasse mit Wasser oder verdünnter Salzsäure sich zersetzt unter Bildung von Kaliumhydroxyd einerseits und einem festen Borwasserstoff andererseits.

$$B_xK_y + y\,(H_2O) = B_xH_y + y\,(KOH).$$

Wenn man sich daran erinnert, dass die festen Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens unter ganz gleichen Verhältnissen entstehen, so wird man zugeben, dass diese Reaction viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Es ist daher naheliegend anzunehmen, dass das frisch bereitete amorphe Bor seine geringe Dichte so wie seine hohe Reactionsfähigkeit zum grossen Theil einer Beimengung von einem festen Borwasserstoff verdankt, und es erschien mir weiterhin sehr wahrscheinlich, dass auch die von Berzelius besonders hervorgehobene Löslichkeit des amorphen Bors in Wasser sich auf den festen Borwasserstoff bezieht. Falls sich diese letztere Vermuthung bestätigte, so war damit zugleich der Weg zur Trennung von dem bei derselben Reaction auftretenden amorphen Bor gefunden.

Ich versuchte nun zunächst Borkalium darzustellen durch Reduction von Borsäure mit Kalium. Durch zweimalige Krystallisation gereinigtes Borsäurehydrat wurde durch Einschmelzen und Glühen in Platingefässen in völlig farbloses, glasartiges Bortrioxyd verwandelt, dieses grob gepulvert und mit etwa der gleichen Gewichtsmenge von blankem, in platte Stücke geschnittenem Kalium gemengt, in einen geräumigen Tiegel aus Bestamerstahl eingetragen und das Gemenge mit einer Decke von geglühtem Kochsalz bedeckt. Nach dem Auflegen des Deckels wurde der Tiegel über einem grossen Ringbrenner nach und nach erhitzt, bis die Reaction eintrat. Mit der Steigerung der Temperatur muss man sehr vorsichtig sein, da die Reaction momentan eintritt, und bei zu hoher Temperatur so heftig wird, dass der Tiegelinhalt übersteigt. Nach völligem Erkalten wurde die grünschwarze schlackige Reactionsmasse losgearbeitet, und in kleinen Portionen in eine grössere Menge von kaltem, mit Salzsäure stark angesäuertem Wasser eingetragen. Unter heftiger Wasserstoffentwickelung zerfällt die Schmelze unter Abscheidung eines grünlich schwarzbraunen Pulvers. Die Reaction der Flüssigkeit wurde während der Auflösung sauer erhalten. Der feste Rückstand wurde wiederholt durch Decantation und Filtration gewaschen. Sowie die Salze weggewaschen sind, beginnt sich das Filtrat zu färben. Man sieht indessen sofort, dass man es hiebei mit jenem eigenthümlichen, zwischen Auflösung und mechanischer Vertheilung stehenden Zustand zu thun hat, den bekanntlich viele Körper

unter denselben Verhältnissen zeigen.[1] Im auffallenden Lichte erscheint die Flüssigkeit schmutzig, dunkelgrün opalisirend. Im durchfallenden Lichte erscheint sie klar, braungelb. Selbst durch das Miskroskop lassen sich keine aufgeschwemmten festen Theilchen in ihr erkennen. Das Waschen kann tagelang fortgesetzt werden, ohne das man es dahin bringt, die Flüssigkeit klar durchlaufen zu sehen. Die Filtrate zeigen indessen ein nicht ganz gleiches Verhalten. Sie wurden in mehreren Partien getrennt aufgefangen. Die zuerst aufgesammelten waren viel intensiver gefärbt und zeigten auch nach längerem Stehen nur Spuren eines Absatzes. Beim nochmaligen Filtriren veränderten sie ihre Beschaffenheit nicht und hinterliessen auf dem Filter nahezu nichts. Die späteren Partien ergaben schon nach 24stündigem Stehen eine deutliche, wenn auch schwache Absatzbildung. Die Hauptmasse des Bors war am Filter verblieben. Die ersten Filtrate wurden nun auf dem Wasserbade concentrirt, und eine concentrirte Chlorcalciumlösung hinzugegossen. Nach wenigen Minuten wurde die Flüssigkeit farblos, während sich ein zarter, schleimiger, grünlichbrauner Niederschlag absonderte. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, zunächst über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur dann im Kohlensäurestrom bei 110° C. getrocknet.

In derselben Weise wurde nun auch die zweite Partie der Filtrate verarbeitet, mit dem Unterschiede, dass das Trocknen bei 110° im Luftstrome stattfand. Ebenso wurde das feinste Pulver des am Filter verbliebenen Bors behandelt. Die drei Proben unterschieden sich schon äusserlich. Die aus dem ersten Filtrate gewonnene war ein grünschwarzes Pulver, das unter dem Mikroskop keine Spur von Krystallisation zeigte. Die aus den späteren Filtraten gewonnene Partie erschien olivengrüngrau. Unter dem Mikroskop zeigten sich Einmengungen von perlmutterglänzenden Schuppen. Die am Filter verbliebene Hauptmasse des Bors endlich (dritte Partie) stellte ein grünlichbraunes Pulver dar, das nach dem Trocknen unter dem Mikroskop dieselben schuppigen Einmengungen zeigte wie die zweite Partie. Diese Schuppen sind, wie

[1] Schwefel, wenn er durch Zersetzung wässeriger Lösungen von schwefeliger Säure mit Schwefelwasserstoff entsteht, oder Titansäurehydrat.

später gezeigt werden wird, krystallisirte Borsäure, entstanden durch Oxydation der Substanz während des Trocknens. Es wurde nun zum Behufe des Nachweises einer festen Borwasserstoffverbindung zunächst etwas von der dritten Partie, die zwar voraussichtlich am wenigsten von der gesuchten Verbindung enthielt, von welcher mir aber am meisten zur Verfügung stand, in die Kugel eines aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre verfertigten Kölbchens gebracht, und das Ende der Glasröhre hierauf in eine feine Spitze ausgezogen. Die Kugel des Kölbchens wurde nun erwärmt und der Ausströmungsöffnung eine Flamme genähert. Bei einem gewissen Grade der Erwärmung trat plötzlich Erglühen des Inhaltes ein, und aus der Öffnung des Röhrchens traten Gase aus, die sich entzündeten und mit grüngesäumter Flamme auch dann noch einige Secunden weiterbrannten, als die Flamme entfernt wurde. Dieser Versuch wurde mehrmals stets mit demselben Erfolg wiederholt. Es enthält also jedenfalls selbst das ausgewaschene amorphe Bor eine beträchtliche Quantität einer Borwasserstoffverbindung, und es war kaum daran zu zweifeln, dass die Waschwässer die Hauptmasse davon enthielten. Da von beiden Partien nur geringe Mengen vorhanden waren, so wurde die Nachweisung mit der quantitativen Bestimmung verbunden. Die in Platinschiffchen befindlichen Proben wurden in einem für Elementaranalysen vorgerichteten, mit Kupferoxyd beschickten Rohre im Luft- und Sauerstoffstrom verbrannt. Die Erscheinung war hier ebenso deutlich wie bei dem qualitativen Versuche. Die Substanz erglühte an dem stärker erwärmten Ende des Schiffchens, ohne dass letzteres schon glühend geworden wäre, und dieses schwache Erglühen pflanzte sich ziemlich rasch gegen das andere Ende fort. Gleichzeitig erhob sich über dem in Zersetzung begriffenen Theile eine grüngesäumte Flamme, die sich so rasch vergrösserte, dass sie den ganzen Querschnitt des Rohres erfüllte und ebenso wie das Erglühen fortschritt. In demselben Momente zeigte sich auch in dem vorgelegten Chlorcalciumrohre der thauartige Beschlag von dem bei der Verbrennung gebildeten Wasser. Nachdem das Erglühen und die Flammenerscheinung ihr Ende erreicht hatten, wurde Sauerstoff eingeleitet und das Bor stärker erhitzt. Nun erst beginnt das Bor unter Verbreitung eines blendend weissen Lichtes, aber ohne Flamme, zu verbrennen, wobei das Platin durch das

weissglühende Bor stark angegriffen wird. Der grössere Theil desselben bleibt dabei unverbrannt, da er durch gebildetes B_2O_3 eingehüllt wird. Durch Wägung des vorgelegten Chlorcalciumrohrs wurde nun die Menge des gebildeten Wassers bestimmt.

I. Partie, aus den ersten, wiederholt filtrirten Waschwässern durch $CaCl_2$ gefällt, mit Alkohol gewaschen, bei 110° C. im CO_2 Strom bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0·0743 Grm. Substanz liefern 0·0179 Grm. H_2O
$=24·09\ \%\ H_2O=2·67\ \%$ H.

II. Partie, aus den späteren Waschwässern ebenso gewonnen wie I. aber bei 110° C. im Luftstrom getrocknet.

0·0899 Grm. Substanz liefern 0·0190 Grm. H_2O
$=22·24\ \%\ H_2O=2·35\ \%$ H.

III. Partie, bestehend aus dem feinsten Theil des am Filter gebliebenen Bors bei 110° C. im Luftstrom getrocknet.

0·2663 Grm. Substanz liefern 0·0397 Grm. H_2O
$=14·91\ \%\ H_2O=1·65\ \%$ H.

Diese Resultate bestätigen zunächst die Richtigkeit der Vermuthung, dass die sogenannte Löslichkeit des Bors im Wasser sich eigentlich auf einen festen Borwasserstoff bezieht. Sie zeigen aber auch weiter, dass man es selbst in der ersten Partie mit keiner reinen Verbindung, mit keinem Individuum zu thun hat. Versucht man nämlich eine Formelberechnung, so erhält man

$$B_{8·84}H_{2·67} \text{ oder } B_{3·32}H.$$

Nach dem Resultate der Analyse der zweiten Partie ist diess auch nicht zu erwarten, denn es ist aus derselben ersichtlich, dass je länger man wäscht, desto mehr von amorphem Bor mit dem Borwasserstoff durch das Filter geht. Da nun offenbar eine scharfe Grenze zwischen den beiden Stadien nicht besteht, so ist auch an eine exacte Trennung auf diesem Wege nicht zu denken. Man könnte der Ansicht sein, dass eine Reindarstellung der Borwasserstoffverbindung mit Rücksicht auf den Umstand möglich wäre, dass aus den Filtraten nach längerem Stehen das amorphe Bor sich absetzt, so dass also durch genügend langes Stehen und wiederholtes Filtriren der Waschwässer endlich eine vollständige

Trennung möglich wäre. Es zeigt sich indessen, dass auch nach dieser Richtung keine Grenze existirt und dass die Absatzbildung, wenn sie auch immer schwächer wird, doch so lange fortdauert als die Flüssigkeit überhaupt noch gefärbt ist. Die Ursache dieser Erscheinung kann entweder die sein, dass auch die Borwasserstoffverbindung nicht in dem Zustande einer eigentlichen Lösung sich befindet und daher nach sehr langem (wochenlangem) Stehen sich doch absetzt, oder die Verbindung befindet sich wirklich in einem der Lösung verwandten Zustand, wird aber allmälig unter Wasserbildung und Borabscheidung oxydirt. Für den ersten Fall spricht der Umstand, dass die einmal trocken gewordene Verbindung von Wasser nicht mehr gelöst wird. Für die letztere Annahme spricht die von mir gemachte Beobachtung, dass selbst amorphes Bor, wenn es nur genügend fein vertheilt ist, schon beim Liegen an der Luft zu Borsäure oxydirt wird. Fein vertheiltes, vollkommen ausgewaschenes Bor, welches, zwischen zusammengefaltetem Filtrirpapier liegend, längere Zeit (8—10 Tage) der Luft ausgesetzt war, zeigte sich unter dem Mikroskope durchsetzt von schuppigen, perlmutterglänzenden Kryställchen, von denen es frisch bereitet nichts enthalten hatte.

Einige Filter, auf denen sich die Reste von sehr fein vertheiltem Bor, das durch viele Tage hindurch ununterbrochen gewaschen worden war, befanden, waren im zusammengefalteten Zustande ein Jahr lang aufgehoben worden. Nach dieser Zeit war beinahe die ganze innere Papierfläche, die früher grünlichbraungrau und matt erschien, mit einer stark flimmernden Schichte überzogen. Unter der Loupe löste sie sich in ein Aggregat dicht aneinanderliegender, perlmutterartig glänzender Krystallschuppen auf. Als ich ein solches Filter mit heissem Wasser extrahirte, verschwanden die Schuppen sofort und in der Flüssigkeit erhielt ich die unzweideutigsten Borsäurereactionen. Diese Verhältnisse machen es sehr wahrscheinlich, dass die in den Waschwässern befindliche Borwasserstoffverbindung einer langsamen Oxydation unter Borabscheidung unterliegt, welche Oxydation wahrscheinlich auch während des Trocknens ihren weiteren Verlauf nimmt, wenn dasselbe nicht in einer indifferenten Atmosphäre vorgenommen wird. Erwähnenswerth ist, dass die an der Borwasserstoffverbindung reichste Partie eine so eminente Oxydationsfähigkeit

zeigt, dass sie von concentrirter Salpetersäure unter Flammenerscheinung oxydirt wird. Aus dem Angeführten geht hervor, dass man durch Anwendung erhöhter Vorsichtsmassregeln auf dem beschriebenen Wege wohl zu wasserstoffreicheren Verbindungen wird gelangen können, dass aber dieses Resultat von keinem besonderen Werthe sein kann, da man zu Folge der Unvollkommenheit der Methode nicht entscheiden kann, ob man es bloss mit einer einzigen Verbindung, oder mit einem Gemenge einer solchen mit amorphem Bor, oder endlich mit einem Gemenge mehrerer Borwasserstoffverbindungen zu thun hat. Ein weiterer Fortschritt in dieser Frage dürfte erst dann möglich sein, wenn der gasförmige Borwasserstoff genau bekannt sein wird, und man diesen in derselben Weise wie den Phosphorwasserstoff oder Arsenwasserstoff zur Darstellung der festen Verbindung wird benützen können.

XXII. SITZUNG VOM 21. OCTOBER 1880.

Herr Regierungsrath Prof. Dr. Adolf Weiss in Prag dankt für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede der Akademie.

Das k. und k. Ministerium des Äussern übermittelt ein demselben von dem österr.-ungar. Generalconsulate in Shanghay zur Verfügung gestelltes Exemplar der von dem Director des Observatoriums der Jesuiten-Mission in Si-ka-Wey, P. Marc Dechevrent, veröffentlichten Abhandlung über das Wesen des am 31. Juli 1879 im chinesischen Meere stattgehabten Wirbelsturmes (Typhons).

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes übermittelt achtzehn Blätter Fortsetzungen der Specialkarte der österr.-ungar. Monarchie (1 : 75000).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Abhandlung des Herrn Dr. Ottokar Tumlirz in Prag: „Über die Fortpflanzung von Kugel- und Cylinderwellen endlicher Schwingungsweite".

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker in Wien übersendet eine für die Sitzungsberichte bestimmte Mittheilung: „Über das Zuckungsgesetz."

Das w. M. Herr Hofrath Prof. C. Langer überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. L. Langer in Wien: „Über die Blutgefässe der Herzklappen."

Das w. M. Herr Prof. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium von Herrn Dr. Zd. H. Skraup ausgeführte Arbeit: „Zur Stellungsfrage in der Pyridin und Chinolinreihe".

Der Secretär überreicht eine im physikalischen Institute der Wiener Universität von Herrn J. Haubner ausgeführte Arbeit: „Versuche über das magnetische Verhalten des Eisens."

Herr J. Liznar, Adjunct an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung: betitelt: „Über die Beziehung der täglichen und jährlichen Schwankung der Temperatur zur eilfjährigen Sonnenfleckenperiode."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie des Sciences, Belles Lettres & Arts de Lyon. Mémoires. Classe des sciences. Tome XXIII. Paris, Lyon, 1878 —1879; 8°.

— de Médecine: Bulletin. 2e série, 44e année. Tome IX. Nrs. 40 & 41. Paris, 1880; 8°.

— impériale des sciences de St. Pétersbourg: Bulletin. Tome XXVI. Nr. 2. St. Pétersbourg, 1880; 8°.

— — Mémoires. 7e série. Tome XXVI. Nr. 12. S. Pétersbourg, 1879; 4°.

Accademia regia di scienze, lettere ed arti in Modena: Memorie. Tome XIX. Modena, 1879; 4°.

Akademie, kaiserlich Leopoldino - Carolinisch - Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVI. Nr. 15—16 & 17—18. August und September 1880. Halle a. S.; 4°.

British Museum: Lepidoptera heterocera. Part 4. London, 1879; gr. 4°.

Bureau de Longitudes: Annuaire pour l'an 1880. Paris; 12°.

— königlich statistisches in Berlin: Preussische Statistik. LIV. Ergebnisse der meteorologischen Beobachtungen im Jahre 1879. Berlin, 1880; 4°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1877. 3. & 4. Heft. Wien, 1880; 8°. — 1879. 1. & 11. Heft. Wien, 1880; 8°.

— — Ausweise über den auswärtigen Handel d. österreichisch-ungarischen Monarchie. V. Abtheilung. XL. Jahrgang. Wien, 1880; gr. 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang IV. Nr. 41 & 42. Cöln, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tom. XCI. Nr. 14. Paris, 1880; 4°.

École polytechnique: Journal. 46e Cahier. Tome XXVIII. Paris, Londres, Berlin, Madrid, 1879; 4°.

Gesellschaft, deutsche geologische: Zeitschrift. XXXII. Band, 2. Heft, April bis Juni 1880. Berlin; 8°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Bd. XXIII. (N. F. XIII.) Nr. 5—9. Wien, 1880; 8°.

Gesellschaft, naturforschende in Danzig: Schriften. N. F. IV. Band. 4. Heft. Danzig, 1880; 8°.

— schweizerische naturforschende in St. Gallen: Verhandlungen. LXII. Jahresversammlung. Jahresbericht 1878—79. St. Gallen, 1879; 8°.

Handels- und Gewerbekammer, schlesische, in Troppau: Statistischer Bericht über die Industrie Schlesiens im Jahre 1875. Troppau; 8°.

Institute, the Anthropological of Great Britain and Ireland. The Journal. Vol. X. Nr. 1. August 1880. London; 8°.

Instituut, koninklijk nederlandsch meteorologisch: Jaarboek voor 1879. XXXI. Jahrg. 1. Deel. Utrecht, 1880; quer 4°.

Nature. Vol. XXII. Nr. 572. London, 1880; 4°.

Observatoire de Moscou: Annales. Vol. VI. 2e Livraison. Moscou, 1880; 4°.

— de l'Université d'Upsal: Bulletin météorologique mensuel Vol. VIII. Année 1876. Upsal 1877; gr. 4°. Vol. IX. Année 1877. Upsal 1877—78; gr. 4°.

Observatory, the Battavia: Regenwaarnemingen in Nederlandsch. Indie 1879. Batavia 1880; 8°.

Oppolzer, Th. v.: Über die Bestimmung grosser wahrer Anomalien in parabolischen Bahnen. Berlin, 1880; 8°.

Robinski, Dr.: De l'Influance des Eaux malsaines sur le développement du Typhus exanthématique. Paris, 1880; 8°.

Schlegel, G.: Réponse aux critiques de l'Uranographie chinoise. La Haye, 1880; 8°.

Société Linnéenne de Bordeaux; Actes Vol. XXXIII. 4e série. Tome III. 6e Livraison; 1879. Bordeaux, 1880; 8°. — Procès-verbaux de l'année 1879. Bordeaux, 1879; 8°.

— Linnéenne de Lyon: Annales. Année 1877 (N. S.) Tome XXIV. Année 1878 (N. S.) Tome XXV. Lyon, Paris, 1878; 8°. — Réforme de la Nomenclature botanique par le Dr. Saint-Lager. Lyon, 1880; 8°.

— d'Agriculture, histoire naturelle et arts utiles de Lyon: Annales. 4e série. Tome X. 1877. Lyon, Paris, 1878; 4°. — 5e série. Tome I. 1878. Lyon, Paris, 1880; 4°.

— royale des sciences à Upsal: Nova Acta regiae societatis scientiarum upsalensis. Ser. 3. Vol. X, fasc. 2 1879. Upsaliae, 1879; 4°.

Society, the Royal geographical: Proceedings and monthly Report of Geography. Vol. II. Nr. 10. October, 1880. London; 8⁰.

— the Zoological of London: Transactions. Vol. X, part 13. London, 1879; 4⁰. — Vol. XI, part 1. London, 1880; 4⁰.

— — Proceedings for the year 1879. Part 4. April 1, 1880. London; 8⁰. — List of the vertebrated animals now or lately living in the Gardens of the Zoological Society of London. First supplement 1879. London; 8⁰.

State of Indiana: First Annual Report of the Departement of Statistics and Geology. 1879. Indianopolis, 1880; 8⁰.

Strassburg, Universität: Akademische Gelegenheitsschriften pro 1878/79 & 1880; 66 Stücke 8⁰, 4⁰ & folio.

United-States: Departement of the Interior: Report of the geological survey of the territories. Vol. XII. Washington, 1879; gr. 4⁰.

— — Report of the Superintendent of the Coast Survey 1876. Text. Washington, 1879; 4⁰. — Progress Sketshes. Washington, 1879; 4⁰.

— — Coast and geodetic Survey. Deep-Sea Sounding and Dredging. Washington, 1880; 4⁰.

— — Annual Report of the Comptroller of the Currency. December 2, 1878. Washington, 1878: 8⁰.

Verein, physikalischer zu Frankfurt am Main: Jahresbericht für das Rechnungsjahr 1878—79. Frankfurt a. M. 1880; 8⁰.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 42. Wien, 1880; 4⁰.

Wissenschaftlicher Club in Wien: Monatsblätter. I. Jahrgang, Nr. 10 & 11. Wien, 1880; 4⁰.

Woodbridge, W. E. Dr.: Measurement of Powder Pressures in Cannon by means of the registered compression of oil. Washington, 1879; 8⁰.

Zur Stellungsfrage in der Pyridin- und Chinolinreihe.

Von Zd. H. Skraup.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Lieben.)

In verhältnissmässig kurzer Zeit ist eine Reihe von Derivaten des Pyridins und Chinolins bekannt geworden und gleichzeitig haben zahlreiche Arbeiten die Hypothese über die Constitution der zwei genannten Basen, die W. Körner mit selten glücklicher Voraussicht vor mehr denn 10 Jahren aussprach, bestätigt.

Nach dieser ist die Lagerung der Körper der Pyridin- und Chinolinreihe ganz analog jener der aromatischen Substanzen und speciell das Pyridin ist als Benzol, das Chinolin als Naphtalin aufzufassen, in denen je eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

In weiterer Ableitung dieser Anschauung wären für das Pyridin gerade so viel Monosubstitutionsproducte zu erwarten, wie disubstituirte Benzole nach der Kekule'schen Benzoltheorie etc., und in der That sind heute, der Koerner'schen Theorie entsprechend, wenigstens schon die drei Monocarbonsäuren des Pyridins [1] mit Sicherheit bekannt.

Auch sonst ist die Zahl der constatirten Isomeriefälle gewachsen und es erscheint wohl nicht überflüssig, zu untersuchen, in wie weit unsere heutigen Kenntnisse schon hinreichen, die Ortsverschiedenheit der Substitutionsproducte genannter zwei Reihen zu präcisiren.

Die nahe Verwandtschaft zwischen den Benzolabkömmlingen und den Derivaten der Pyridinreihe legt es nahe, die bei jenen bekannten Regelmässigkeiten auch auf diese anzuwenden.

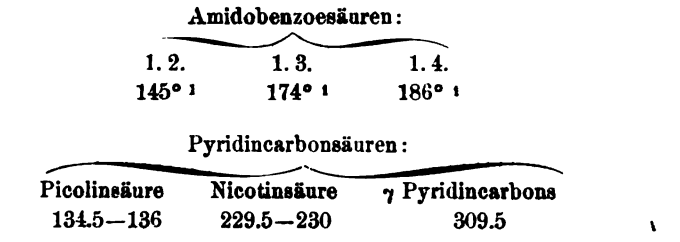
---

[1] Picolinsäure von Weidel, Nicotinsäure von Huber, Weidel und Laiblin, γ Pyridincarbonsäure von Skraup.

Mit wenig Ausnahmen gilt bei ersteren das Gesetz, dass Schmelz- und Siedepunkte am niedrigsten bei den Derivaten der Orthoreihe liegen, höher bei jenen der Metareihe und am höchsten bei den Paraverbindungen sind.

Nur bei den Pyridincarbonsäuren sind alle drei Isomeriefälle bekannt, am nächsten stehen diesen unstreitig die Amidobenzoesäuren, ein Vergleich der sechs Säuren lehrt nun:

Der Schmelzpunkt ist bei den



Amidobenzoesäuren:		
1.2.	1.3.	1.4.
145° [1]	174° [1]	186° [1]

Pyridincarbonsäuren:		
Picolinsäure	Nicotinsäure	γ Pyridincarbons
134.5—136	229.5—230	309.5

Nimmt man also für die Picolinsäure die Orthostellung an (N=1) und für die anderen zwei isomeren Säuren, wie angeführt, die Meta- und Parastellung, steigen dann nicht nur überhaupt die Schmelzpunkte von der Ortho- bis zur Parareihe, sondern es ergibt sich dann auch die Übereinstimmung, dass die Differenzen in den Schmelzpunkten zwischen den Ortho- und den Metaderivaten grösser ist als die zwischen letzteren und den Paraverbindungen. Im Allgemeinen sind Paraverbindungen die beständigsten, unbeständiger die Meta- und Orthoderivate, und so zerfällt auch die Anthranilsäure (1, 2) weit leichter als die anderen Amidobenzoesäuren; auch bei den Pyridincarbonsäuren zerfällt die Picolinsäure [2] weit leichter in Pyridin und Kohlensäure als die Nicotinsäure und diese wieder leichter als die γ Säure, die sich durch besondere Beständigkeit auszeichnet. Es liegt nahe in den Pyridincarbonsäuren dem Stickstoff einen bestimmten Einfluss auf die Carboxylgruppen zuzuschreiben, derart, dass die demselben zunächststehende weit leichter vom Molekül sich abtrennt, als die weiter entfernte. Damit steht im

[1] Widumann. Ann. Chem. 193, 230.

[2] Die kleine Menge reiner Picolinsäure, die mir zur Verfügung stand, verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. Weidel.

Einklange, dass beim Erhitzen der Polycarbonsäuren des Pyridins der Abbau im genannten Sinne stets, nie im entgegengesetzten beobachtet wurde.

Ferner bietet sich eine Analogie in den Pyrrolcarbonsäuren, von denen wieder die synthetische,[1] die zweifellos die Orthostellung besitzt, abermals diejenige ist, die am leichtesten in Pyrrol und Kohlensäure zerfällt. Die zwei bisher mit Sicherheit bekannten Picoline[2] von Weidel[3] entsprächen bei obiger Annahme gleichfalls dem erwähnten Siedepunktgesetz; das die Picolinsäure liefernde α Picolin siedet nämlich bei 133·9°, das β Picolin durch dessen Oxydation Nicotinsäure entsteht, um etwa 7° höher, das ist bei 140·1°, ersteres wäre demnach das Ortho-, das zweite als Metapicolin anzusprechen.

Das hier vermuthungsweise Ausgesprochene dürfte an Wahrscheinlichkeit durch Folgendes wesentlich gewinnen.

Bis vor ganz kurzer Zeit galt die unter dem Namen Cinchomeronsäure bekannte Dicarbonsäure des Pyridins als in der Stellung N 1, COOH 2, COOH 3, befindlich. H. Weidel und M. v. Schmidt[4] theilten nämlich mit, dass sie durch Oxydation der Chinolsäure entstehe, die nichts anderes als ein Mononitrobioxychinolin ist und H. Weidel und J. Herzig[5] hielten um so mehr obige Lagerungsformel für gesichert, als sie die entgegenstehende Behauptung von Hoogewerff und van Dorp,[6] die Oxydation von Chinolin liefere eine ganz andere Dicarbonsäure, für irrthümlich erklärten. S. Hoogewerff und van Dorp[7] halten nun an der Verschiedenheit der Cinchomeronsäure und ihrer Dicarbonsäure, die sie mit dem nicht ganz glücklich gewählten Namen Chinolinsäure belegen, fest, und ich bin in der Lage, ihnen beistimmen zu müssen.

---

[1] G. Ciamician. Monatshefte 1, 624.

[2] Das dritte Picolin dürfte darstellbar sein durch trockene Destillation des Kalksalzes der Methylpyridindicarbonsäure, die Hoogewerff und van Dorp durch Oxydation des Lepidins (Ber. f. 1880, 1640) erhielten. Ich möchte mir dahin gerichtete Versuche vorbehalten.

[3] Wiener Akad. Ber. 1879, Mai-Heft.

[4] Wiener Akad. Ber. 1879, Mai-Heft.

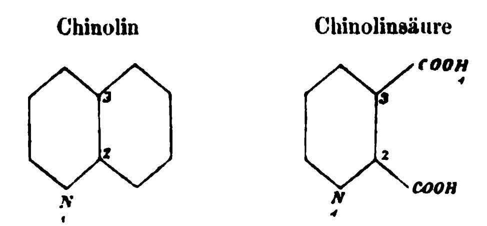
[5] Wiener Akad. Ber. 1879, November-Heft.

[6] Ber. 1879. 748.

[7] Ann. Chem. 204. 117.

Ich erhielt dieselbe Säure mit kaum abweichenden Eigenschaften durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Chinolin, wie es nach meinem Verfahren [1] aus Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure erhalten wird. Die ausführliche Beschreibung dieser Säure dürfte seitens der Herren H. Hoogewerff und Dorp wohl bald zu gewärtigen sein, und unterlasse ich diesbezügliche Angaben für heute aus diesem und dem weiteren Grunde, als es mir hauptsächlich darum zu thun war, Anhaltspunkte für den Zusammenhang der Chinoline verschiedener Provenienz zu erhalten. Nachdem nun sowohl Steinkohlentheerchinolin als jenes aus Cinchonin und das synthetische ein und dieselbe Pyridindicarbonsäure liefern, ist an ihrer Identität nicht mehr zu zweifeln.

Die Chinolinsäure entsteht nun in so glatter Weise aus dem Chinolin,[2] dessen Structur nach den Synthesen von Baeyer,[3] Königs[4] und mir,[5] ausser Zweifel steht, dass sie trotz der entgegenstehenden Weidel'schen Angabe unstreitig die 1, 2, 3 Stellung besitzt.



Ihre Carboxylgruppen sind ferner zweifellos dem Stickstoff gegenüber unsymmetrisch angeordnet, jede einzelne derselben muss also einer anderen Monocarbonsäure entsprechen.

Für eine solche Dicarbonsäure sind nun drei Combinationen der drei Monocarbonsäuren möglich:

---

[1] Diese Monatshefte 1, 316.

[2] Die von mir erzielten Ausbeuten sind nahezu doppelt so gross, als die von Hoogewerff und van Dorp beschriebenen.

[3] Ber. f. 1879, 460 und 1320.

[4] Ebenda 1879, 453.

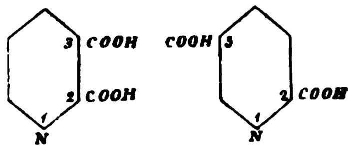
[5] Diese Monatshefte 1, 316.

Carboxylgruppen angeordnet entsprechend der:
Nicotinsäure und Picolinsäure
Nicotinsäure und γ Pyridincarbonsäure
Picolinsäure und γ Pyridincarbonsäure.

Wie Hoogewerff und van Dorp [1] an der freien Säure schon beobachteten, liefert die Chinolinsäure beim Erhitzen auf etwa 150 — 160° Nicotinsäure, es ist demnach die dritte Combination ausgeschlossen. Dieser Zerfall geht nach meiner Erfahrung noch glatter beim Erhitzen des krystallwasserfreien sauren Kalisalzes im Ölbade auf etwa 240 — 250° bis zur Beendigung der Gasentwicklung vor sich. Ein anderes saures Kalisalz, das entstand, indem das saure Barytsalz in sehr verdünnter Lösung mit Ätzkali neutralisirt, dann mit Schwefelsäure der Baryt ausgefüllt wurde, dessen eventuelle Verschiedenheit von dem ersten bisher aber noch unentschieden ist, liefert, in gleicher Art behandelt, ebenfalls Nicotinsäure und nicht eine andere, und zwar wie ich hoffte, Picolinsäure. Auf anderen Wegen eine zweite Monocarbonsäure zu gewinnen, wollte mir bisher gleichfalls nicht gelingen.

Obzwar demnach die Wahl zwischen der ersten und zweiten Combination definitiv noch nicht entscheidbar ist, sprechen doch gewichtige Gründe für die Annahme der ersten.

Die Cinchomeronsäure liefert thatsächlich γ Pyridincarbonsäure und Nicotinsäure, letztere allerdings in geringer Menge,[2] nimmt man nun für die Chinolinsäure gleichfalls die Combination 2 an, wonach ihre möglichen Zersetzungsproducte dieselben wären wie bei der Cinchomeronsäure, dann müsste letzterer die Stellung 1, 2, 5 zukommen,[3] da die Chinolinsäure unstreitig nach 1, 2, 3 constituirt ist:



und es wäre ohne Analogie und nicht erklärbar, dass zwei Gruppen in gleichem Abstande vom Stickstoffe nur untereinander

[1] Ann. Chem. 204, 117.
[2] Hoogewerff und van Dorp. Ann. Chem. 204, 117.
[3] Der Tricarbonsäure aus Cinchoninsäure dann 1, 2, 3, 5.

verschieden angeordnet, so ungleiches Verhalten zeigen würden, dass einmal die eine die weitaus beständigere sei, das andere Mal gerade die andere, und dies noch dazu bei so divergenten Temperaturen, da die Cinchomeronsäure erst bei rund 250° vorwiegend das der Nicotinsäure angehörige Carboxyl verliert, das der γ Säure entsprechende dann noch bei viel höheren Temperaturgraden behält, während bei obiger Annahme die Chinolinsäure bei etwa 150° gerade die entgegengesetzten Carboxyle verlieren, respective festhalten sollte.

Aus diesem Grunde erscheint nur die erst angeführte Anordnung für die Chinolinsäure wahrscheinlich, es bleiben demnach für die γ Säure die Stellungen 1, 2 und 1, 3 ausgeschlossen, und muss ihr die Stellung 1, 4 zukommen, wie ja das aus ihrem Verhalten oben schon geschlossen wurde.

Ist das bisher Dargelegte richtig, dann ist auch das Aethylpyridin von Wischnegradsky[1] ein Metaderivat, da es Nicotinsäure liefert, dann käme der Isocinchomeronsäure von Weidel und Herzig,[2] die beim Erhitzen in Nicotinsäure übergeht, die Stellung 1, 3, 5, oder aber 1, 3, 6 zu, der Lutidinsäure derselben zwei Chemiker[3] die Stellung 1, 2, 4, die Cinchomeronsäure wäre 1, 3, 4, die Tricarbonsäure (aus Chinabasen) 1,2,3,4. Die Parastellung besitzt dann auch die Cinchoninsäure und das Lepidin aus Cinchonin. Weitere Schlüsse für die Constitution der Chinaalkaloide liegen so nahe auf der Hand, dass auf dieselbe nicht weiter eingegangen werden muss.

Vorliegende Mittheilung erbringt allerdings keine strengen Beweise, die angeführten Wahrscheinlichkeitsgründe dürften aber immerhin einige Beachtung verdienen, um so mehr, als keine verlässlich erbrachte Thatsache vorliegt, die gegen die hier verzeichneten Anschauungen sprechen würde.

In kurzer Zeit hoffe ich experimentelle Beiträge zur Prüfung obiger Hypothese vorzubringen.

---

[1] Ber. f. 1879.

[2] Wiener Akad. Ber. 1879, November-Heft.

[3] Ebenda.

Übersichtliche Darstellung.

Monosubstitutionsproducte.

(1) 2	(1) 3	(1) 4
Picolinsäure	Nicotinsäure	γ Pyridincarbonsäure
α Picolin	β Picolin	—
—	—	Lepidin (aus Cinchonin)
—	—	Cinchoninsäure

Biderivate.

Chinolinsäure	(1) 2, 3.
Lutidinsäure	(1) 2, 4. (?)
Cinchomeronsäure	(1) 3, 4.
Isocinchomeronsäure	(1) 3, 5, oder (1) 3, 6.

Triderivate.

Tricarbonsäure (aus Chinabasen)	(1) 2, 3, 4.

Über algebraische Raumcurven.

Von

Gustav Kohn,

phil. stud.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1880.)

I.

Eine jede algebraische Raumcurve C_ν kann aus edem Kegel, der sie aus einem beliebigen Punkte des Raumes projicirt, auf unendlich mannigfaltige Weise von einer algebraischen Fläche ausgeschnitten werden, welche ausser C_ν nur noch Erzeugende mit dem Kegel gemein hat.

Um die Richtigkeit dieses Satzes einzusehen, ist es nur nöthig die Gewissheit zu erlangen, dass sich durch jede Raumcurve C_ν eine Fläche F von der k-ten Ordnung mit einem $(k-1)$-fachen Punkte o legen lässt. Der Perspectivkegel der Raumcurve C_ν, welcher in o seinen Scheitel hat, kann nämlich mit einer solchen Fläche F_k nur noch Erzeugende gemeinsam haben. Denn sobald eine Kegelkante ausser dem Punkte von C_ν, der auf ihr liegt, noch einen zweiten Punkt von F_k enthält, muss sie ganz auf dieser Fläche liegen, weil sie dieselbe in $k+1$ Punkten nämlich in o $(k-1)$-mal und ausserdem noch in zwei Punkten trifft.

Es sei also jetzt eine beliebige Raumcurve C_ν ν-ter Ordnung vorgelegt, so wollen wir eine ganz bestimmte Methode angeben, wie man durch dieselbe eine Fläche F von der verlangten Eigenschaft hindurchlegen kann.

Wir unterscheiden den Fall eines paaren und eines unpaaren ν.

Ist erstens $\nu = 2n-1$, so fixiren wir eine beliebige Gerade G und auf dieser zwei Punkte o und p. Eine willkürlich durch G gelegte Ebene ε trifft die Curve C_{2n-1} in $2n-1$ Punkten und wir verzeichnen in derselben die Curve K_n n-ter Ordnung, welche in o einen $(n-1)$-fachen Punkt hat, durch die $2n-1$ Schnittpunkte von ε mit C_{2n-1} und durch p hindurchgeht. Lässt man nun die Ebene ε um G rotiren, indem man in jeder ihrer Lagen die

eindeutig bestimmte Curve K_n construirt, so erfüllen die Curven K_n eine Fläche F, welche offenbar die Eigenschaft hat, von einer willkürlich durch o gezogenen Geraden nur noch in einem Punkte getroffen zu werden. Wir bezeichnen diese Fläche mit $F(G, o, p)$, indem wir die Elemente, durch welche sie bei fester C_{2n-1} völlig fixirt ist, in bestimmter Reihenfolge in die Klammer setzen.

Ist zweitens $\nu = 2n$, so nehmen wir auf einer beliebigen Geraden G einen Punkt o an, verzeichnen wieder in jeder durch G gehenden Ebene die Curve K_n n-ter Ordnung, welche in o einen $(n-1)$-fachen Punkt und in den $2n$ Schnittpunkten der Ebene mit C_{2n} einfache Punkte besitzt. Die Curven K_n in den einzelnen Ebenen erfüllen wieder eine Fläche $F(G, o)$ von der verlangten Eigenschaft.

Damit ist der oben ausgesprochene Satz vollständig erwiesen und es braucht wohl nicht erst hervorgehoben zu werden, dass auch der Beweis dafür erbracht ist, dass eine jede Raumcurve ν-ter Ordnung von einer Fläche μ-ter Ordnung in $\nu . \mu$ Punkten getroffen wird. [1]

II.

Da wir im Folgenden Eigenschaften der Raumcurven fast ausschliesslich aus Eigenschaften der F-Flächen herleiten, auf denen sie liegen, so sind wir genöthigt die Raumcurven paarer und unpaarer Ordnung gesondert zu behandeln.

Wir beginnen mit der Untersuchung der Raumcurve paarer Ordnung C_{2n}.

Die zu dieser Curve gehörige Fläche $F(G, o)$ wird die Gerade G im Allgemeinen als vielfache Curve enthalten. Es mag G e-fach für die Fläche sein, wo e ein durch die Charaktere der Raumcurve C_{2n} zu bestimmende Zahl ist. Da diese Zahl in alle unsere Resultate eintritt, so geben wir ihr einen besonderen Namen. Wir bezeichnen dieselbe aus einem später angegebenen Grunde als Excess der Raumcurve C_{2n}.

Die Fläche $F(G, o)$ ist von der $(n+e)$-ten Ordnung, weil jede durch G gelegte Ebene dieselbe ausser in G nur noch in

[1] Dies ist bisher nur mit Hilfe des Correspondenzprincips erwiesen worden. Siehe Schubert, Kalkül der abzählenden Geometrie, pag 47.

einer Curve K_n n-ter Ordnung schneidet, o ist für die Fläche ein $(n+e-1)$-facher Punkt, sein Tangentenkegel T_{n+e-1} ist von der $(n+e-1)$-ten Ordnung und enthält G als e-fache Kante. Auf diesem Kegel liegen natürlich alle Geraden, welche durch o gehen und der Fläche $F(G, o)$ angehören. Dieselben liegen auch auf jedem Kegel R_{n+e} $(n+e)$-ter Ordnung, welcher einen willkürlichen ebenen Schnitt von $F(G, o)$ aus o projicirt. Umgekehrt ist jede der Schnittkanten von T_{n+e-1} und R_{n+e} ganz auf $F(G, o)$ gelegen, weil sie ausser o noch 2 Punkte mit dieser Fläche gemein hat. Es gibt also ausser G noch

$$(n+e)\,(n+e-1)-e^2$$

Gerade, welche ganz auf der Fläche $F(G, o)$ liegen und durch o hindurchgehen. Zu diesen geraden Linien gehören jedenfalls die Doppelsecanten, welche von o aus an die Curve C_{2n} gelegt werden können, weil sie ausser o noch zwei Punkte von $F(G, o)$ enthalten. Die Zahl derselben sei d. Die übrigen dieser geraden Linien müssen einpunktige Secanten von C_{2n} sein, da eine derartige Gerade S nach unserer Erzeugung von $F(G, o)$ offenbar nur dadurch entstehen kann, dass die Curve K_n der Ebene $\overline{GS}$ zerfällt in eine Curve $(n-1)$-ter Ordnung, die in o einen $(n-1)$-fachen Punkt hat und auf welcher $2n-1$ Schnittpunkte der Ebene $\overline{GS}$ mit C_{2n} liegen und in die Gerade S, welche o mit dem noch übrigen Schnittpunkte von C_{2n} verbindet. Bezeichnen wir die Zahl der Geraden S mit s, so besteht die Beziehung:

$$d+s=(n+e)\,(n+e-1)-e^2. \qquad 1)$$

Da nun sowohl die Doppelsecanten als auch die Geraden S dem Perspectivkegel P_{2n} der Raumcurve C_{2n}, der seinen Scheitel in o hat, angehören und zwar erstere als doppelte, letztere als einfache Kanten, da ferner alle Schnittkanten von P_{2n} mit dem Tangentenkegel T_{n+e-1} ganz auf $F(G, o)$ liegen, indem sie wieder ausser o noch 2 Punkte mit der Fläche gemein haben, so besteht eine zweite Beziehung:

$$s+2d=2n(n+e-1) \qquad 2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich durch Subtraction:

$$d=n(n-1)+e \qquad 3)$$

Da $e = 0$ der kleinste Werth ist, den diese Zahl annehmen kann, so liefert die Gleichung (3) den Satz:

Eine Raumcurve $2n$-ter Ordnung hat mindestens $n(n-1)$ scheinbare Doppelpunkte und der Excess einer Raumcurve gibt an, um wieviel die Zahl der vorhandenen Doppelpunkte dieses Minimum übersteigt.

Es existiren nun thatsächlich Raumcurven $2n$-ter Ordnung für jedes n, welche diese kleinste Zahl von scheinbaren Doppelpunkten besitzen. Es ist nämlich bekannt, dass an die vollständige Schnittcurve einer Fläche zweiter, mit einer Fläche n-ter Ordnung aus einem beliebigen Punkte $n(n-1)$ Doppelsecanten gezogen werden können.[1]

In dem Falle $e = 0$ ist der Tangentenkegel von o T_{n+e-1}, von der $(n-1)$-ten, der einen beliebigen ebenen Schnitt von $F(G, o)$ projicirende Kegel R_{n+e} von der n-ten Ordnung und da die von o aus an die Curve C_{2n} gehenden Doppelsecanten die Schnittkanten dieser beiden Kegel sind, so folgt:

Die $n(n-1)$ Doppelsecanten, welche aus einem beliebigen Punkte des Raumes an die vollständige Schnittcurve einer Fläche n-ter Ordnung mit einer Quadrifläche gehen, bilden das Schnittkantensystem zweier Kegel vom $(n-1)$-ten und vom n-ten Grade.

Dies ist nur ein specieller Fall des folgenden allgemeineren Satzes:

Durch die $n(n-1)+e$ Doppelsecanten, welche man von einem beliebigen Punkte an eine Curve $2n$-ter Ordnung mit dem Excesse e legen kann, geht eine mindestens $\frac{e(e+1)}{2}$-stufige Schar von Kegeln $(n+e-1)$-ten Grades hindurch.

Der Tangentenkegel von o T_{n+e-1} enthält nämlich ausser den Doppelsecanten auch noch die Gerade G und zwar e-fach. Man kann also für einen Kegel $(n+e-1)$-ten Grades, der die $n(n-1)+e$ Doppelsecanten durch o enthalten soll, jedenfalls

[1] Die Schnittcurve einer Fläche r-ter mit einer Fläche s-ter Ordnung hat bekanntlich $\frac{rs(s-1)(r-1)}{2}$ scheinbare Doppelpunkte.

noch eine beliebig durch o gelegte Gerade G als e-fache Kante annehmen, da der zur Fläche $F(G, o)$ gehörige Kegel T_{n+e-1} diese Bedingungen erfüllt, d. h. man kann einem Kegel $(n+e-1)$-ten Grades, welcher die Doppelsecanten enthalten soll, mindestens noch $\frac{e(e+1)}{2}$ Bedingungen auferlegen.

III.

Es sei eine Raumcurve $2n$-ter Ordnung C_{2n} mit dem Excess $e = o$ und eine zu derselben gehörige Fläche $F(G, o)$ vorgelegt, so ist ersichtlich, dass die Fläche $F(G', o)$, wo G' eine beliebige, durch o gehende Gerade bedeutet, mit $F(G, o)$ identisch ist, indem jede durch G' gelegte Ebene die Fläche $F(G, o)$ in einer solchen Curve K_n n-ter Ordnung schneidet, welche bei unserer Erzeugung von $F(G' o)$ in dieser Ebene zu construiren wäre.

Ist nun $F_n = 0$ die Gleichung der Fläche $F(G, o)$, $T_{n-1} = 0$ die Gleichung ihres Tangentenkegels im Punkte o, welcher aus $F(G, o)$ die $n(n-1)$ Doppelsecanten ausschneidet, die von o aus an C_{2n} gehen, und ist $P_{2n} = 0$ die Gleichung des die Raumcurve C_{2n} aus o projicirenden Kegels, so wird durch die Gleichung

$$P_{2n} + \alpha_1 F_n T_{n-1} = 0, \tag{1}$$

wo α_1 eine Linearfunction der Coordinaten mit unbestimmten Coëfficienten bedeutet, ein System von Flächen $2n$-ter Ordnung dargestellt, welche durch die sämmtlichen $n(n-1)$ Doppelsecanten zweifach, durch die Raumcurve C_{2n} einfach hindurchgehen. Alle Flächen dieses Systems schneiden T_{n-1} in derselben Curve nämlich den $n(n-1)$ Doppelsecanten. Jede der Flächen dieses Systems, welche durch einen beliebig auf T_{n-1} gewählten Punkt hindurchgehen soll, muss also zerfallen in den Kegel T_{n-1} selbst und in eine Fläche F_{n+1} $(n+1)$-ter Ordnung, welche durch die $n(n-1)$ Doppelsecanten und durch C_{2n} einfach hindurchgeht. Die Form der Gleichung (1) lässt nun erkennen, dass F_{n+1} nicht in die Fläche F_n und eine Ebene zerfällt und wir haben daher den Satz:

Eine Raumcurve $2n$-ter Ordnung bildet mit den aus einem beliebigen Punkte des Raumes an sie gehenden Doppelsecanten zusammengenommen den

vollständigen Durchschnitt einer Fläche der n-ten mit einer Fläche der $(n+1)$-ten Ordnung. [1]

Da nun die Doppelsecanten für sich die vollständige Schnittcurve einer Fläche n-ter und $(n-1)$-ter Ordnung darstellen, so folgt nach einem bekannten Satze der Geometrie:

Jede Raumcurve $2n$-ter Ordnung mit dem Excess $e=0$, d. h. mit $n(n-1)$ scheinbaren Doppelpunkten ist auf einer Quadrifläche gelegen.

Man sieht jetzt, dass ausser den bereits im vorigen Abschnitte erkannten Schnittlinien von Flächen n-ter mit Flächen zweiter Ordnung keine anderen Raumcurven paarer Ordnung mit dem Excesse $e=0$ existiren, indem jede solche Raumcurve als Schnitt der Quadrifläche, auf der sie liegt, mit einer Fläche $F(G, o)$ auftritt.

Die Constantenzahl der vollständigen Schnittcurve zweier Flächen ist bekannt, es folgt:

Die Constantenzahl der Raumcurve $2n$-ter Ordnung mit dem Excess $e=0$ beträgt:

$$2\left[\frac{(n+1)(n+2)(n+3)}{1\,.\,2\,.\,3}-\frac{(n-1)\,n(n+1)}{1\,.\,2\,.\,3}-1\right]=2n(n+2).$$

Schliesslich sei noch erwähnt, dass jede Raumcurve $2n$ ter Ordnung mit dem Excesse Null, zwei Scharen n-punktiger Secanten besitzt, nämlich die beiden Regelscharen der Quadrifläche, auf der sie liegt; keine andere Gerade kann aber offenbar mehr als 2 Punkte mit ihr gemein haben.

IV.

Wir gehen jetzt dazu über, für Raumcurven unpaarer Ordnung diejenigen Betrachtungen anzustellen, welche den eben für Raumcurven paarer Ordnung durchgeführten analog sind. Wo die Schlüsse in beiden Fällen ganz dieselben bleiben, da führen wir blos die Resultate an.

Es mag die zu C_{2n-1} gehörige Fläche $F(G, o, p)$ die Gerade G wieder e-fach enthalten, dann ist sie von der $(n+e)$-ten Ordnung und hat in o einen $(n+e-1)$-fachen, in p einen $(e+1)$-fachen Punkt. Aus der Erzeugung der Fläche $F(G, o, p)$ ersieht man, dass die den Punkten von G unendlich nahen Punkte auf dieser

---

[1] Nämlich der Fläche F_n und einer Fläche F_{n+1}.

Fläche in e bestimmten Ebenen liegen, welche also $F(G, o, p)$ längs der Geraden G berühren. Da nämlich jede Curve K_n mit G immer nur denselben Punkt p gemein hat, so können zu Punkten von G unendlich nahe Punkte nur dadurch entstehen, dass die Curve K_n einer Ebene ε_1 zerfällt in die Gerade G und in eine Curve $(n-1)$-ter Ordnung H_{n-1}, welche in o einen $(n-2)$-fachen Punkt besitzt und durch die sämmtlichen Schnittpunkte von ε_1 mit C_{2n-1} hindurchgeht. Solcher Ebenen wird es e geben, weil der Annahme nach e Schalen der Fläche sich in der Geraden G durchdringen. In jeder dieser Ebenen liegen die zu G unendlich nahen Punkte auf der durch o gehenden zu G benachbarten Geraden. Für den Tangentenkegel von o T_{n+e-1} wird also die Gerade G e-fach und die e Ebenen ε_1 werden Tangentialebenen längs derselben sein. Sowohl auf dem Tangentenkegel T_{n+e-1} als auch auf dem einen beliebigen ebenen Schnitt von $F(G, o, p)$ aus o projicirenden Kegel R_{n+e} liegen die sämmtlichen durch o gehenden Geraden der Fläche und umgekehrt gehören alle gemeinschaftlichen Kanten von T_{n+e-1} und R_{n+e} der Fläche $F(G, o, p)$ an. Mit Ausschluss der Geraden G gibt es demnach

$$(n+e-1)(n+e)-e^2-e$$

gerade Linien, welche durch o gehen und auf der Fläche $F(G, o, p)$ gelegen sind.

Es sei wieder d die Zahl der durch o an die Raumcurve C_{2n-1} gehenden Doppelsecanten und s die Zahl der übrigen Geraden durch o auf $F(G, o, p)$ G ausgeschlossen, welche wieder einpunktige Secanten von C_{2n-1} sein werden, so besteht die Gleichung

$$d+s=(n+e)(n+e-1)-e^2-e \tag{1}$$

Der Schnitt von T_{n+e-1} mit dem Perspectivkegel von C_{2n-1}, welcher in o seinen Scheitel hat, liefert die zweite Relation:

$$2d+s=(n+e-1)(2n-1) \tag{2}$$

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$d=(n-1)^2+e \tag{3}$$

Da Null der kleinste Werth ist, den e annehmen kann, so haben wir den Satz:

Eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung hat mindestens $(n-1)^2$ scheinbare Doppelpunkte, ist also höchstens vom Geschlechte $(n-1)(n-2)$.

Die Zahl e, welche wir auch hier den **Excess der Raumcurve** C_{2n-1} nennen wollen, gibt den Überschuss der Zahl der vorhandenen Doppelpunkte über das von uns eben angegebene Minimum an.

Die Existenz der Raumcurven $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excess $e = 0$ für jedes n nehmen wir zunächst hypothetisch an und indem wir einige Eigenschaften derselben entwickeln, werden wir von selbst zu einer allgemeinen Erzeugung dieser Curven geführt werden.

V.

Es sei eine Raumcurve C_{2n-1} $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excess Null, sowie eine zu derselben gehörige Fläche $F(G, o, p)$ gegeben, welche hier von der n-ten Ordnung sein und die Gerade G nicht enthalten wird. Legen wir durch o eine beliebige Gerade G', so trifft diese die Fläche $F(G, o, p)$ in einem einzigen Punkte π und man erkennt unmittelbar aus unserer Erzeugung, dass die Fläche $F(G, o, p)$ mit der Fläche $F(G', o, \pi)$ identisch ist.

Die Fläche $F(G, o, p)$ hat mit einer Fläche $F(G, o, p')$, wo p' einen von p verschiedenen Punkt von G bezeichnet, eine Curve n^2-ter Ordnung gemein. Diese besteht offenbar aus der Curve C_{2n-1} und ihren $(n-1)^2$ Doppelsecanten, welche durch o gehen, das heisst:

Jede Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse Null bildet zusammen mit den $(n-1)^2$ Doppelsecanten, welche man von einem beliebigen Punkte des Raumes an sie ziehen kann, die Basiscurve eines Büschels von Flächen n-ter Ordnung.

Da die Tangentenkegel der einzelnen Flächen im Punkte o ebenfalls ein Büschel bilden werden, so folgt ferner:

Die $(n-1)^2$ Doppelsecanten, welche aus einem beliebigen Punkte des Raumes an eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excess $e = 0$ gehen, sind Basiskanten für ein Büschel von Kegeln $(n-1)$-ten Grades.

Man erkennt aber auch umgekehrt leicht, dass zwei Flächen n-ter Ordnung, welche die $(n-1)^2$ Basiskanten eines Kegelbüschels $(n-1)$-ten Grades gemein haben, sich ausserdem nur noch in einer Curve C_{2n-1} $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excess $e = 0$ schneiden. Der Excess dieser Curve ist desshalb $= 0$, weil beide Flächen, da sie im Schnittpunkte o der Basiskanten einen $(n-1)$-fachen Punkt haben, alle Doppelsecanten, welche von o aus an C_{2n-1} gehen, enthalten müssen; sie haben aber blos $(n-1)^2$ durch o gehende gerade Linien gemein und weniger scheinbare Doppelpunkte kann eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung nicht haben.

Es ist nun bekannt, dass die sämmtlichen Flächen ν-ter Ordnung, welche durch die vollständige Schnittcurve zweier Flächen ν_1-ter und ν_2-ter Ordnung hindurchgehen ein lineares System der Stufe:

$$N(\nu-\nu_1)+N(\nu-\nu_2)+1$$

bilden, wenn $\nu < \nu_1+\nu_2$ ist. [1]

Es bilden also die sämmtlichen Flächen n-ter Ordnung, welche durch die Basis eines Büschels von Kegeln $(n-1)$-ten Grades hindurchgehen, ein lineares siebenstufiges System und durch diese Basis und 6 weitere Punkte ist ein Büschel von Flächen n-ter Ordnung festgelegt. Die Basiscurve dieses Büschels zerfällt aber nach Obigem in die $(n-1)^2$ Kanten und in eine Curve C_{2n-1} $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse $e = 0$. Die $(n-1)^2$ Basiskanten sind bekanntlich durch

$$\frac{(n-1)(n+2)}{2}-1$$

von ihnen bestimmt und wir haben den Satz:

Eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse $e=0$ ist durch $\frac{(n-1)(n+2)}{2}-1$ durch denselben

---

[1] Cremona, Grundzüge einer allgemeinen Theorie der Oberflächen, deutsch von Curtze, II. Th., Cap. 5.

$N(\nu) = \frac{(\nu+1)(\nu+2)(\nu+3)}{1\,.\,2\,.\,3}-1$ bezeichnet die Constantenzahl der Fläche ν-ter Ordnung.

Punkt gehende Doppelsecanten und 6 ihrer Punkte eindeutig bestimmt.[1]

Hieraus folgt ferner:

Die Constantenzahl einer Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse $e=0$ beträgt:

$$2.\left[\frac{(n-1)(n+2)}{2}-1+6\right]=n\,(n+1)+8.$$

Von den Schnittkanten des Tangentenkegels der Fläche $F(G, o, p)$ im Punkte o und des einen beliebigen ebenen Schnitt dieser Fläche projicirenden Kegels R_n liegen die $(n-1)^2$ Doppelsecanten auf dem Tangentenkegel $(n-1)$-ter Ordnung T'_{n-1}, der zur Fläche $F(G, o, p')$ gehört, die übrigen Schnittkanten von T_{n-1} und R_n, d. h. die Geraden S müssen daher nach einem bekannten Satze auf einer durch o gehenden Ebene liegen.

Der Schnitt von $F(G, o, p)$ mit dieser Ebene besteht aus den $n-1$ Geraden S und einer Geraden Σ, welche n Punkte der Raumcurve C_{2n-1} enthält, da die Geraden S einpunktige Secanten dieser Curve waren.

C_{2n-1} mit der Geraden Σ zusammen stellt nun eine Raumcurve $2n$-ter Ordnung mit dem Excesse Null dar, weil diese zusammengesetzte Curve nur $(n-1)^2+2n-n=n(n-1)$ scheinbare Doppelpunkte besitzt. Von einer Curve $2n$-ter Ordnung mit dem Excesse Null war aber gezeigt, dass sie der vollständige Durchschnitt einer Fläche zweiter mit einer solchen n-ter Ordnung ist. Es gilt also der Satz:

Jede Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse $e=0$, d. h. jede Raumcurve, welche $(n-1)^2$ scheinbare Doppelpunkte besitzt, ist auf einer Fläche zweiter Ordnung gelegen und wird aus derselben durch eine Fläche n-ter Ordnung ausgeschnitten, welche eine Gerade mit ihr gemein hat.

Wir schliessen hieraus unmittelbar, dass es für jede Raumcurve unpaarer Ordnung mit dem Excesse $e=0$ ein System von

[1] Dieses und das folgende Resultat gilt nur für $n>2$, weil in dem Falle $n=2$ die Ungleichung $\nu<\nu_1+\nu_2$ nicht erfüllt ist. Eine cubische Raumcurve ist bekanntlich durch eine Doppelsecante und 5 Punkte eindeutig gegeben.

n-punktigen und ein zweites von $(n-1)$-punktigen Secanten gibt nämlich die beiden Regelscharen der Quadrifläche, auf welcher sie liegt.

VI.

Wir kehren zur Betrachtung der Raumcurve unpaarer Ordnung C_{2n-1} mit dem Excesse e zurück. Es ist leicht zu sehen, dass die zu ihr gehörigen Flächen $F(G, o, x)$ ein Büschel bilden, wenn x die Gerade G durchläuft. Denn es geht durch einen beliebigen Punkt m des Raumes nur eine solche Fläche, weil in der Ebene Gm die ausser G noch auftretende Schnittcurve K_n und damit auch der Punkt x eindeutig fixirt erscheint.

Die Basiscurve dieses Büschels wollen wir näher untersuchen.

Vor Allem sieht man, dass zwei Flächen $F(G, o, p)$ und $F(G, o, p')$ ausser der Raumcurve C_{2n-1} nur noch Plancurven gemein haben können, deren Ebene durch G geht. Jede dieser beiden Flächen wird nämlich von einer willkürlich durch G gelegten Ebene ausser in G nur noch in einer Curve n-ter Ordnung $K_n^{(p)}$ beziehungsweise $K_n^{(p')}$ getroffen, welche sich ausser in dem Punkte o, der für beide Curven $(n-1)$-fach ist, nur noch in $2n-1$ auf C_{2n-1} gelegenen Punkten treffen. Der weitere Schnitt der Flächen $F(G, o, p)$ und $F(G, o, p')$ kann nur dadurch entstehen, dass für specielle durch G gelegte Ebenen die Curven $K_n^{(p)}$ und $K_n^{(p')}$ ganz oder theilweise zusammenfallen. Ganz zusammenfallen können sie nur, wenn beide in die Gerade G und eine Plancurve $(n-1)$-ter Ordnung H_{n-1} mit einem $(n-2)$-fachen Punkte in o, welche C_{2n-1} $(2n-1)$-punktig trifft, zerfallen, was nach dem IV. Abschnitte e-mal geschieht.[1] Denn die Curve des Zusammenfallens muss ja die beiden Punkte p und p' der Geraden G enthalten. Haben die Curven K dagegen nur einen Bestandtheil gemein, so kann dieser nur eine gerade Linie sein, weil eine Curve n-ter Ordnung mit $(n-1)$-fachem Punkt nicht anders als in

[1] Diese Thatsache lässt sich auch als Satz aussprechen:

Die Ebenen der Plancurven $(n-1)$-ter Ordnung, welche in einem beliebigen Punkte des Raumes einen $(n-2)$-fachen Punkt haben und eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse e in $2n-1$ Punkten schneiden, umhüllen einen Kegel e-ter Classe.

eine solche von der r-ten Ordnung mit $(r-1)$-fachem Punkt und in r Gerade zerfallen kann. Offenbar sind also ausser G nur noch die $(n-1)^2+e$ Doppelsecanten den Flächen $F(G, o, p)$ und $F(G, o, p')$ gemeinsam, indem die übrigen Geraden einer F-Fläche mit der Wahl des Punktes p variiren.

Die Basiscurve des Büschels der Flächen $F(G, o, x)$ besteht also aus der einfach zu zählenden Curve C_{2n-1}, den einfach zu zählenden $(n-1)^2+e$ Doppelsecanten, aus der Geraden G, welche eine Schnittcurve (e^2+e)-ter Ordnung absorbirt und schliesslich aus den e Plancurven H_{n-1}, bei denen allein ein Zweifel darüber obwalten könnte, wie vielfach sie zu zählen sind. Bezeichnen wir diese Zahl mit y, so haben wir zu deren Bestimmung die Gleichung:

$$(n+e)^2 = 2n-1+(n-1)^2+e+e^2+e+ey\,(n-1).$$

Daraus folgt $y = 2$, d. h.: Alle Flächen des Büschels berühren sich längs der e Plancurven H_{n-1} $(n-1)$-ter Ordnung, welche in o einen $(n-1)$-fachen Punkt haben und C_{2n-1} in $2n-1$ Punkten schneiden.

Die Tangentenkegel T_{n+e-1} der Flächen des Büschels im Punkte o bilden natürlich wieder ein Büschel, dessen Basiskanten nichts anderes als die Tangenten der Basiscurve des Flächenbüschels im Punkte o sind. Zu diesen gehören auch die Doppelsecanten, welche von o aus an C_{2n-1} gehen, so dass der Satz besteht:

Durch die $(n-1)^2+e$ Doppelsecanten, welche von einem beliebigen Punkte des Raumes an eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse e gelegt werden können, geht ein mindestens $\left[\frac{e(e+1)}{2}+1\right]$-stufiges System von Kegeln $(n+e-1)$-ten Grades.

Es wird nämlich die Bedingung, die Doppelsecanten durch o einfach und überdies eine beliebige durch o gehende Gerade e-fach zu enthalten, von dem ganzen Büschel der Tangentenkegel T_{n+e-1} befriedigt, welche zu den Flächen des Büschels $F(G, o, x)$ gehören.

Die genaue Kenntniss der Basiscurve des Büschels der Flächen $F(G, o, x)$ setzt uns in den Stand diesen Satz etwas näher zu präcisiren.

Es seien ε_1, $\varepsilon_2 \ldots \varepsilon_e$ die Tangentialebenen der sämmtlichen Flächen dieses Büschels längs der Geraden G, $H^{(1)}_{n-1}$, $H^{(2)}_{n-1}, \ldots H^{(e)}_{n-1}$ die Curven $(n-1)$-ter Ordnung in diesen Ebenen, längs deren sich diese Flächen berühren. Die Ebenen ε_1, $\varepsilon_2, \ldots \varepsilon_e$ werden von allen Flächen des Büschels in denselben Plancurven geschnitten. Betrachtet man also diejenige Fläche desselben, welche durch einen willkürlich in der Ebene ε_1 gewählten Punkt hindurchgeht, so muss dieselbe zerfallen in die Ebene ε_1 und in eine Fläche Φ_1 von der $(n+e-1)$-ten Ordnung, welche längs der Geraden G, die für sie nur $(e-1)$-fach ist, von den Ebenen ε_2, $\varepsilon_3 \ldots \varepsilon_e$ berührt wird, die Ebene ε_1 in der Curve $H^{(1)}_{n-1}$ schneidet, sonst aber durch die ganze übrige Basiscurve des Flächenbüschels $F(G, o, x)$ hindurchgeht. Ebenso existirt auch eine Fläche im Büschel, welche in die Ebene ε_2 und die Fläche Φ_2 $(n+e-1)$-ter Ordnung zerfällt. Die Flächen Φ_1 und Φ_2 schneiden die Ebene ε_3 in derselben Plancurve. Diejenige Fläche des durch Φ_1 und Φ_2 bestimmten Büschels, welche durch einen willkürlich auf ε_3 gewählten Punkt hindurchgeht, muss demnach in die Ebene ε_3 und eine Fläche $\Phi_{1,2,3}$ von der $(n+e-2)$-ten Ordnung zerfallen, welche die Gerade G nur mehr $(e-2)$-fach enthält, durch die Curven $H^{(1)}_{n-1}$, $H^{(2)}_{n-1}$, $H^{(3)}_{n-1}$ hindurchgeht, ohne dass deren Ebenen ε_1, ε_2, ε_3 Tangentialebenen längs G wären und den übrigen Theil der Basiscurve des Flächenbüschels $F(G, o, x)$ enthält. Ebenso erhalten wir auch eine Fläche $\Phi_{1,2,4}$, wenn wir die Ebene ε_3 durch ε_4 ersetzen. $\Phi_{1,2,3}$ und $\Phi_{1,2,4}$ schneiden wieder die Ebene ε_5 in derselben Curve; das durch sie bestimmte Büschel muss also wieder eine zerfallende Fläche enthalten u. s. w. Die Fortsetzung dieser Schlüsse liefert das folgende Resultat:

Durch eine Curve C_{2n-1} $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse e, durch die $(n-1)^2+e$ Doppelsecanten, welche aus einem beliebigen Punkt o an sie gehen und durch die e Plancurven $(n-1)$-ter Ordnung, welche C_{2n-1} in $2n-1$ Punkten treffen, in o einen $(n-2)$-fachen Punkt haben und deren Ebene durch eine willkürlich durch o gelegte Gerade G hindurchgeht, geht, wenn e eine ungerade Zahl ist, eine Fläche $\left(n+\frac{e-1}{2}\right)$-ter Ordnung, welche G $\frac{e-1}{2}$-fach enthält, wenn e gerade ist ein ganzes Büschel

von Flächen $\left(n+\frac{e}{2}\right)$-ter Ordnung hindurch, welche G $\frac{e}{2}$-fach enthalten.

Die Betrachtung der Tangentenkegel dieser Flächen im Punkte o führt nach schon einigemal gemachten Schlüssen zu dem Satz:

Durch die $(n-1)^2+e$ Doppelsecanten, welche von einem beliebigen Punkte des Raumes an eine Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse e gezogen werden können, geht, wenn e eine ungerade Zahl ist ein mindestens $\frac{e^2-1}{8}$-stufiges System von Kegeln $\left(n+\frac{e-3}{2}\right)$-ter Ordnung und wenn e eine gerade Zahl ist, geht ein mindestens $\left(\frac{e(e+2)}{8}+1\right)$-stufiges System von Kegeln $\left(n+\frac{e-2}{2}\right)$-ter Ordnung hindurch.

VII.

Aus dem Satze, dass ein einfacher Kegel ν-ter Ordnung nicht mehr als $\frac{(\nu-1)(\nu-2)}{2}$ Doppelkanten haben kann, folgt sofort, dass der Excess einer Raumcurve $2n$-ter Ordnung höchstens $(n-1)^2$, derjenige einer Raumcurve $(2n-1)$-ter Ordnung höchstens $(n-1)(n-2)$ betragen kann, wenn dieselbe nicht zerfallen soll. Wir werden also $(n-1)^2+1$ Arten von Raumcurven $2n$-ter Ordnung nämlich mit dem Excesse, respective $0, 1, 2, \ldots (n-1)^2$ und $(n-1)(n-2)$ Arten von Raumcurven $(2n-1)$-ter Ordnung mit dem Excesse, respective $0, 1, 2, \ldots (n-1)(n-2)$ zu unterscheiden haben.

Auf den ersten Blick erscheint es nun, als ob damit jede Raumcurve einer ganz bestimmten Classe zugetheilt wäre. Dies ist aber thatsächlich nicht der Fall. Wir haben nämlich gleich zu Beginn unserer Untersuchungen stillschweigend die Voraussetzung gemacht, dass bei der Erzeugung der F-Flächen die in jeder Ebene des Büschels G zu construirende Plancurve K_n durch die für sie gegebenen Punkte bestimmt erscheint; allein wenn von den Schnittpunkten der Curve mit einer durch G gehenden Ebene

2 zusammenfallen, ohne dass deren Verbindungslinie bestimmt ist, d. h. wenn die betreffende Ebene durch einen wirklichen Doppelpunkt von C_ν geht, erfüllt ein ganzes Büschel von Plancurven n-ter Ordnung die K_n auferlegten Bedingungen.[1] Je nachdem man nun die durch einen solchen Doppelpunkt gehende Ebene zur F-Fläche der Raumcurve C_ν als einfachen Bestandtheil hinzurechnet oder nicht, wird man dieser Raumcurve einen verschiedenen Excess zusprechen. Daraus ist ersichtlich, dass **Raumcurven mit wirklichen Doppelpunkten eine gewisse Verbindung zwischen den einzelnen Arten herstellen, indem sie als specielle Fälle von Raumcurven mit verschiedenem Excesse aufgefasst werden können.** Davon, dass die von der begleitenden Ebene befreite F-Fläche, die Verbindungslinie von o mit dem Doppelpunkte nicht enthält, überzeugt man sich sofort durch eine Grenzbetrachtung, welche ergibt, dass die Plancurve K_n in der durch G und den Doppelpunkt gehenden Ebene, die Ebene seiner beiden Tangenten berührt. Wir setzen nun fest, dass die Ebene durch den Doppelpunkt nicht zur F-Fläche gezählt werden soll und können nun den Satz, der eine obere Grenze für die Zahl der wirklichen Doppelpunkte einer Raumcurve ν-ter Ordnung liefert, in der folgenden Form aussprechen:

Eine nicht zerfallende Raumcurve ν-ter Ordnung mit dem Excesse e kann, wenn $\nu = 2n$, nicht mehr als $(n-1)^2-e$, wenn $\nu = 2n-1$, nicht mehr als $(n-1)(n-2)-e$ wirkliche Doppelpunkte besitzen.

Hätte nämlich die Raumcurve einen wirklichen Doppelpunkt mehr, so besässe ein beliebiger Perspectivkegel derselben $\frac{(\nu-1)(\nu-2)}{2}+1$ Doppelkanten, müsste also zerfallen.

---

[1] Wir haben diese und die folgenden Bemerkungen nicht schon früher gebracht, weil wir den Gang der Untersuchungen nicht unterbrechen wollten.

Man sieht ohne Schwierigkeit, dass K_n nur in dem Fall, dass die Raumcurve C_ν eine Plancurve der $\left(\frac{\nu}{2}+1\right)$-ten oder einer höheren Ordnung als Bestandtheil enthält, für eine jede Ebene des Büschels G, G, o, p als willkürlich vorausgesetzt, unbestimmt wird.

Für diesen Fall sind auch alle unsere Untersuchungen ungiltig.

Wir sind auch in der Lage für die Anzahl der Schnittpunkte zweier Raumcurven C_ν und $C_{\nu'}$ eine obere Grenze anzugeben. Fasst man nämlich C_ν und $C_{\nu'}$ als eine einzige Raumcurve auf, so ist jeder Treffpunkt der beiden Curven für die aus ihnen zusammengesetzte ein wirklicher Doppelpunkt und vermindert die Anzahl der scheinbaren Doppelpunkte derselben um eine Einheit. Aus der Bemerkung, dass der Excess dieser zusammengesetzten Curve nicht unter Null herabsinken kann, entspringt nun der Satz:

Die Anzahl der Treffpunkte zweier Raumcurven ν-ter und ν'-ter Ordnung mit dem Excesse e respective e' kann die Zahl $\frac{\nu.\nu'}{2}+e+e'$ nie übersteigen.

Selbstverständlich kann dieselbe auch nicht grösser sein als $\nu.\nu'$.

VIII.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass alle hier bewiesenen Sätze ihre dual entgegenstehenden haben. Es ist wohl überflüssig, jeden derselben besonders anzuführen.

Versuche über das magnetische Verhalten des Eisens.

Von J. Haubner.

(Mit 1 Tafel.)

Die Versuche wurden mit Eisenringen nach der von Kirchhoff[1] angegebenen Methode in derselben Weise, wie es von Stoletow[2] und Rowland[3] geschehen, ausgeführt. Ich stellte mir die Aufgabe, das Verhalten des Eisens bei viel kleineren, sowie auch bei bedeutend grösseren magnetisirenden Kräften, als sie von diesen beiden Experimentatoren angewendet worden sind, zu untersuchen. Ausserdem habe ich neben dem totalen inducirten Magnetismus noch besonders den remanenten in die Beobachtung einbezogen.

Die Anordnung der Apparate war ähnlich wie bei Rowland. Um aber möglichst starke magnetisirende Kräfte zu erzielen, wurden die Ringe mit mehreren separaten Lagen umwickelt, die nach Bedürfniss verbunden werden konnten. Dafür, dass nicht zur Unzeit ein Strom durch die Magnetisirungsspiralen gehe, war durch einen Quecksilbercommutator gesorgt, welcher gestattete, den Ring aus dem Primärkreis aus- und wieder einzuschalten. Die Messung des Primärstroms in absolutem Masse geschah ungefähr bis zur magnetisirenden Kraft 0·7 nach den Angaben von Kohlrausch[4] für die elektromotorische Kraft eines Daniell und für die Siemenseinheit, bei stärkeren magnetisirenden Kräften durch die Ablenkung, welche eine verstellbare Rolle dem Magnete eines

[1] Zur Theorie des in einem Eisenkörper inducirten Magnetismus. Poggendorff's Annalen, Ergänzungsband V, pg. 1.

[2] Über die Magnetisirungsfunction des weichen Eisens, inbesondere bei schwächeren Scheidungskräften. Pogg. Ann., B. 146.

[3] On Magnetic Permeability, and the Maximum of Magnetisme of Iron, Steel and Nickel. Philos. Magaz. vol. XLVI, fourth series, July—Dec. 1873.

[4] Wiedemann's Galvanismus, II. Bd., 2. Abth. 1874, pg. 446. 451.

Weber'schen Galvanometers ertheilte, wofür die Reductionsfactoren nach einer Gaugain'schen Bussole sorgfältig bestimmt wurden. Die Horizontalcomponente des Erdmagnetismus war dabei $= 2$ gesetzt.

Zum Öffnen, Schliessen und Wenden des Primärstroms diente ein Quecksilbercommutator (eine Art Poggendorff'sche Wippe).

Das im Eisenringe inducirte oder verschwindende Moment wurde an einem Edelmann'schen Galvanometer, das etwas astasirt war, gemessen, und die Fläche des Erdinductors, durch welchen die Inductionsströme auf absolutes Mass reducirt wurden, berechnete sich zu 74967635□ Mm.

Die Ablenkungen wurden mittelst Spiegel und Fernrohr bestimmt. Dass die Beobachtungen auch mit der wünschenswerthen Sicherheit und Schnelligkeit ausgeführt werden konnten, habe ich der freundlichen Unterstützung des Herrn Assistenten Schuhmeister zu verdanken, welcher die Messung der Inductionsströme besorgte, während mir die übrigen Manipulationen oblagen.

Ich lasse nun die Resultate meiner Versuche folgen, will aber der Kürze halber, nur bei der zweiten Versuchsreihe alle Daten mittheilen.

I. Versuchsreihe.

Der hierbei benützte Eisenring hatte, sowie auch die folgenden, einen rechteckigen Querschnitt. Der äussere Durchmesser betrug 200·385 Mm., der innere 160·843 Mm., die Höhe 18·281 Mm., das absolute Gewicht 1580·85 Grm., das specifische 7·741. Aufgewickelt waren vier Lagen, die Zahl der Windungen war, von der inneren an gerechnet, 379, 374, 360, 360. Anfänglich, bei kleinen magnetisirenden Kräften, war die erste die Magnetisirungs-, die übrigen die Inductionsspirale, späterhin wurden eine, dann zwei, dann drei Lagen zur Magnetisirung und nur eine als Inductionslage verwendet. Zuletzt wurden noch zehn Windungen als Inductionsspirale aufgewickelt und alle vier Lagen zur Magnetisirung gebraucht. In der Tabelle bedeutet P die magnetisirende Kraft, μ_τ das Moment des totalen, μ_ρ jenes des remanenten Magnetismus, k_τ und k_ρ die zugehörigen Magnetisirungsfunctionen. P ist auf die Mittelfaser des Ringes bezogen, die zu Grunde gelegten Einheiten sind die Gauss'schen.

P	k_τ	μ_τ	k_ρ	μ_ρ
0·00945	10·000	0·094	—	—
0·0135	10·295	0·139	—	—
0·378	10·996	4·14	—	—
0·63	12·376	7·80	—	—
0·787	12·675	9·96	—	—
1·096	13·394	14·67	0·792	0·866
8·269	32·458	268·41	9·641	79·73
9·885	36·518	360·97	11·473	113·41
16·74	69·627	1165·5	36·054	603·54
18·084	77·544	1402·3	44·081	797·16
19·848	92·834	1842·6	55·767	1106·9
22·208	106·79	2371·6	67·305	1494·7
24·367	117·69	2867·7	79·213	1930·1
26·525	124·28	3296·5	85·837	2276·8
28·460	129·05	3673·6	89·266	2541·1
31·568	133·61	4217·8	94·785	2992·2
33·086	134·59	4453·0	95·063	3145·2
34·999	135·36	4737·2	96·269	3369·3
36·837	135·87	5005·1	96·658	3560·6
38·364	136·09	5221·0	97·157	3727·4
40·740	135·54	5521·9	97·798	3984·3
44·152	134·35	5931·8	95·807	4230·1
51·442	129·23	6647·9	91·037	4683·1
68·106	115·93	7895·6	79·266	5398·5
95·641	95·562	9139·7	61·369	5869·4
113·491	86·612	9829·7	54·243	6156·1
202·37	55·629	11258	31·982	6472·3
341·21	35·437	12092	19·175	6542·7
454·76	27·348	12437	14·385	6541·7
562·67	22·506	12664	11·592	6522·5
666·77	19·257	12840	9·823	6549·7
810·55	16·09	13042	—	—
962·56	13·79	13274	—	—
1252·3	10·95	13712	—	—
1665·2	8·44	14054	—	—
1869·9	7·59	14192	—	—
2023·4	7·1	14366	—	—

II. Versuchsreihe.

Der äussere Durchmesser des Ringes war 199·965 Mm., der innere 160·655 Mm., die Höhe 10·212 Mm., das absolute Gewicht 896·11 Grm., das specifische 7·867, die Zahl (ν) der Windungen der einzelnen Lagen 405, 400, 368, 369, 366.

Von den nachstehenden Bezeichnungen bedeutet A das bekannte Integral über den Querschnitt des Eisenkörpers, A_α das analoge über die α^{te} magnetisirende Lage, ν' die Zahl der Windungen der Secundärspirale, i' die relative Stromstärke, R ihren Reductionsfactor auf absolutes Mass, e_w den Ausschlag beim Wenden, e_ρ den Ausschlag, welchen das remanente Moment beim Verschwinden hervorbringen würde, w_s den Widerstand der Secundärleitung, e_j den Ausschlag durch den Erdinduktor — das Übrige ist selbstredend.

Es berechnete sich:

$$\begin{aligned} A &= 2\cdot2353 \\ A_1 &= 3\cdot179, & P_1 &= 8\cdot985\,.\,i \\ A_2 &= 4\cdot291, & P_{12} &= 17\cdot803\,.\,i \\ A_3 &= 5\cdot426, & P_{123} &= 26\cdot022\,.\,i \\ A_4 &= 6\cdot936, & P_{1234} &= 34\cdot208\,.\,i \end{aligned}$$

und aus

$$E = 2\nu' i \Sigma\nu_\alpha \left[4\pi k A + \frac{\Sigma\nu_\alpha A_\alpha}{\Sigma\nu_\alpha}\right],$$

also

$$k = C.\frac{e_w}{ie_j} \text{ — Correctur:}$$

$C_{1,234} = 5\cdot7958$..... Correcturen: 0·113
$C_{1,4} = 17\cdot859$ ..... „ 0·113
$C_{12,4} = 8\cdot9847$..... „ 0·132
$C_{123,4} = 6\cdot166$ ..... „ 0·152
$C_{1234,5} = 4\cdot7289$..... „ 0·174.

Zur Magnetisirung wurde verwendet: die erste Lage von der Beobachtung 1—12 incl., die zwei ersten von 13—21, die drei ersten von 22—34, die vier ersten von 35 an.

Als Inductionsspirale dienten die 2., 3. und 4. Lage von 1—6, die 4. von 7—34, die 5. von 35 an.

w_s war 18·648 von 1—6, 32·04 bei 7, dazu kam noch 10 bei 8, 200 bei 9 und 10, 500 bei 11, 1000 bei 12, 2000 bei 13, 4000 bei 14—24, 8000 bei 25—34, — von 35 an war $w_s = 8031 \cdot 94$.

e_j war 234·6 Mm. bei $w_s = 63 \cdot 508$ von 1—6
239·5 „ „ „ $= 62 \cdot 04$ „ 7—34
238·3 „ „ „ $= 61 \cdot 937$ „ 35 an.

$R = 11 \cdot 26 \left(i = \frac{R}{i'}\right)$ von 1—6
$R = 0 \cdot 002206$ $(i = R . i')$ bei 7 und 8
$R = 0 \cdot 011435$ von 9—24
$R = 0 \cdot 05752$ „ 25—29
$R = 0 \cdot 1879$ „ 30—35
$R = 0 \cdot 2923$ „ 36 an.

e_w und e_p sind in Millimetern gegeben.

i'	e_w	$2e_p$	P	k_τ	μ_τ	k_p	μ_p
2000	12·9	—	0·0506	16·509	0·8350	—	—
1000	26·15	—	0·1012	16·734	1·693	—	—
500	52·7	0·425	0·2023	16·863	3·412	0·0237	0·0048
300	88·55	1·225	0·3372	17·001	5·733	0·1235	0·0416
200	133·0	2·5	0·5058	17·063	8·630	0·2089	0·1057
150	179·5	4·6	0·6744	17·233	11·621	0·3313	0·2234
54·6	62·4	2·5	1·0822	19·837	21·468	0·686	0·7424
225·3	226·5	16·8	4·4657	22·914	102·33	1·596	7·127
89·45	98·65	11·15	9·1904	26·785	246·16	2·927	26·90
152·3	211·3	42·25	15·648	33·724	527·71	6·653	104·1
199·5	161·8	53·05	20·497	45·241	927·32	14·757	302·48
242	166·5	89·1	24·864	74·520	1852·9	39·826	990·23
141·5	149·3	100·9	28·806	113·25	3362·3	76·491	2203·4
173·7	117·3	93·7	35·361	143·85	5086·7	114·89	4062·7
190·6	133·3	107·6	38·802	148·99	5781·1	120·17	4662·8
202·35	142·6	116·1	41·194	150·13	6184·4	122·3	5038·0
208·1	147·0	120·4	42·364	150·48	6375·0	123·24	5220·9
213·1	150·7	123·5	43·382	150·65	6535·5	123·44	5355·1
219·2	154·8	126·9	44·624	150·44	6713·3	123·3	5502·2

i'	c_w	$2c_\rho$	P	k_τ	μ_τ	k_ρ	μ_ρ
225·9	159·1	130·6	45·988	150·04	6900·1	123·14	5663·0
241·25	168·15	138·5	49·120	148·48	7293·4	122·28	6006·4
181·1	179·25	149·1	53·888	144·68	7796·6	120·32	6483·9
206·25	193·3	162·5	61·372	136·99	8407·3	115·14	7066·4
240·1	207·5	175·6	71·445	126·31	9024·1	106·87	7635·3
64·35	114·65	98·2	96·318	103·09	9929·4	88·277	8502·5
88·9	123·6	106·5	133·064	80·414	10701	69·268	9217
117·05	130·1	112·1	175·201	64·256	11257	55·347	9695
158·55	135·5	115·7	237·315	49·371	11716	42·134	9999
204·55	139·35	117·6	306·168	39·325	12040	33·163	10154
81·8	143·1	119·2	399·963	30·880	12350	25·697	10277
105·85	146·8	120·0	517·557	24·449	12653	19·958	10329
132·55	150·35	120·6	648·11	19·969	12942	15·988	10362
164·45	153·75	120·7	804·08	16·433	13214	12·872	10350
196·45	156·3	138·3	960·55	13·961	13410	12·34	11853
190·03	158·9	—	1221·5	11·278	13775	—	—
140·5	161·55	—	1409·2	9·92	13976	—	—
160·5	164	—	1609·8	8·79	14156	—	—
178	166·2	—	1785·3	8·02	14320	—	—

III. Versuchsreihe.

Äusserer Durchmesser 198·848 Mm., innerer 158·692 Mm., Höhe 10·064 Mm., absolutes Gewicht 875·416 Grm., specifisches 7·714. Zahl der Windungen: 386, 385, 384, 380, 374, 10.

P	k_τ	μ_τ
105·28	94·96	9998
220·6	51·81	11430
335·1	35·60	11931
441·8	27·72	12246
630·4	20·04	12636
875·2	14·93	13066
1059	12·52	13254
1273	10·60	13493
1484	9·24	13715
1784	7·83	13967
1921	7·31	14043

Zu den angeführten Versuchen ist zu bemerken, dass sie nicht bei constanter Temperatur durchgeführt wurden, da bei Anwendung stärkerer Ströme der Ring sich beträchtlich erwärmte. Desshalb sind auch die Daten für den remanenten Magnetismus bei grossen magnetisirenden Kräften unzuverlässig, weil der Einfluss der Temperatur mitunter bewirkte, dass für ein grösseres P ein kleineres μ_r herauskam, als bereits früher vorhanden war. — Ferner ging ich von den kleinen P zu immer grösseren und der Recurs auf kleinere unterblieb selbst dann, wenn mir ein unliebsam grosser Sprung widerfahren war.

Verzeichnet man nun die Versuche derart, dass die μ als Abscissen, die k als Ordinaten aufgetragen werden, wie dies für die zweite Versuchsreihe, für welche die Coordinaten links und unten angegeben sind, und den letzten Zweig aller drei Versuchsreihen — Coordinaten rechts und oben — in der Tafel geschah, so zeigen sämmtliche Versuche, dass für wachsende P die Magnetisirungscurven beim totalen Magnetismus nicht geradlinig gegen den Punkt 14000 der Abscissenaxe convergiren, wie man vermuthen könnte, wenn man in den magnetisirenden Kräften nur bis circa 700 geht, und wie auch Stefan[1] nach den Rowland'schen Versuchen vermuthet hat, sondern dass sie nochmals umbiegen und die Abscissenaxe in einem weiter entfernten Punkte schneiden, wenn sie nicht etwa gar asymptotisch mit ihr verlaufen.

Das Maximum des im Eisen inducirbaren Momentes beträgt also jedenfalls mehr als 14000 Gauss'scher Einheiten und würde sich bei geradliniger Verlängerung des letzten Theils der Curve zu circa 16200 Einheiten ergeben, was mit dem von Waltenhofen[2] berechneten Werthe in Einklang stünde. Aber es könnte vielleicht auch, wie gesagt, ein solches Maximum gar nicht vorhanden sein und die Magnetisirungscurve asymptotisch gegen die Abscissenaxe verlaufen.

Darüber muss die Entscheidung noch erwartet werden. — Ohne Zweifel hat beim letzten Verlauf der Curve für den totalen Magnetismus auch die Temperatur mitgespielt, indess ist ihr Ein-

---

[1] Zur Theorie der magnetischen Kräfte. LXIX. Band der Sitzb. der k. Akademie der Wissenschaften in Wien.

[2] Ibidem.

fluss nach den inzwischen erschienenen Versuchen von Wassmuth[1] nicht so bedeutend, dass durch eine Temperaturerhöhung des Eisens um höchstens 20° C., welche bei manchen Versuchen stattgefunden haben mag, die Resultate wesentlich beeinträchtigt sein könnten.

Ferner ergaben die Versuche, dass k_τ für $P=o$ einen endlichen positiven Werth besitzt, wie es auch schon v. Ettingshausen[2] nachgewiesen hat.

Wien. Physikalisches Institut.

[1] Über die Magnetisirbarkeit des Eisens bei höherer Temperatur, Sitzb. der k. Akad. d. Wissenschft. in Wien, Juni 1880.

[2] Wiedemann's Annalen der Physik u. Chemie. VIII. B.

Über die Fortpflanzung von Kugel- und Cylinderwellen endlicher Schwingungsweite.

Von Dr. **Ottokar Tumlirz.**

(Mit 2 Holzschnitten.)

Einleitung.

1. In der Akustik betrachtet man gewöhnlich bloss solche Erscheinungen, die eigentlich nur einen speciellen Fall longitudinaler Wellenbewegung darstellen, und macht bei mathematischer Behandlung derselben die Annahme, dass die dabei auftretenden Schwingungsweiten und Geschwindigkeiten äusserst kleine Grössen sind, deren Quadrate vernachlässigt werden können. Bei einer solchen Annahme geht man aber eigentlich von idealen Verhältnissen aus und sieht sich daher, weil diese bei manchen Erscheinungen der Wirklichkeit nicht entsprechen, öfters genöthigt, jene Voraussetzung zu modificiren.

Die Wellen endlicher Schwingungsweite bilden den allgemeineren Fall. Dass diese anderen Gesetzen unterworfen sein werden, liegt in der Verschiedenheit der gemachten Voraussetzung, doch müssen die Gesetze für die Wellen unendlich kleiner Schwingungsweiten den Grenzfall dieser bilden.

Experimentell wurden diese Gesetze erst in jüngster Vergangenheit von Herrn Prof. Mach [1] an Funkenwellen, die nichts änderes als derartige Wellen von grosser Schwingungsweite sind, näher studirt, während die Versuche, sie mathematisch abzuleiten, weit älteren Datums sind und sich fast sämmtlich bloss auf ebene Wellen beziehen. Der erste, der diese Frage zu lösen suchte, war Lagrange, [2] doch sind die Resultate seiner Rechnung wenig anschaulich. Nach ihm unternahm die Integration der für die

---

[1] Sitzb. d. k. Akad. d. Wiss., Bd. LXXV, LXXVII, LXXVIII.

[2] Mémoires de Turin, tome II.

Fortpflanzung ebener Luftwellen endlicher Schwingungsweite geltenden Differentialgleichungen Poisson [1] und gelangte zu dem Integrale:

$$u = f(x - [a + u]t),$$

worin u die Moleculargeschwindigkeit, a die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit, t die Zeit und f eine beliebige Function bedeutet. Die Bedeutung dieses Integrals erklärte aber erst Stokes, [2] indem er darauf aufmerksam machte, dass ein bestimmtes u, das zur Zeit $t = 0$ die Abscisse x hatte, zur Zeit $t = t_1$ von dieser Stelle nicht um at_1, sondern um $(a+u)t_1$ entfernt ist, mithin die u-Curve eine fortwährende Formänderung erfährt, die schliesslich an einzelnen Stellen zu Unstetigkeiten führen muss. Aus jener Gleichung müsste aber folgen, dass diese sich ungestört fortpflanzen, was doch physikalisch unmöglich ist. Worin liegt also der Grund ihrer Auflösung? Stokes meint, dass es wahrscheinlich die innere Reibung der in der Natur vorkommenden Medien ist, die die auftretenden Discontinuitäten zum Verschwinden bringt. Die innere Reibung wird ohne Zweifel bei grossen Moleculargeschwindigkeiten von Einfluss sein, aber sie ist gewiss nicht die Hauptursache, dass Unstetigkeiten gleich nach ihrem Auftreten verschwinden. Eine andere Ansicht hierüber spricht Earnshaw [3] aus: An der Unstetigkeitsstelle wirke die grössere Dichtigkeit, weil sie sich eben mit grösserer Geschwindigkeit fortpflanzt, auf die vorangehenden kleineren Dichtigkeiten, wie ein Stempel, der sich gegen die letzteren mit der relativen Geschwindigkeit bewegen würde. Diese Stempelbewegung würde auf der Vorderseite der Unstetigkeitsstelle eine Zunahme der Dichtigkeit hervorbringen und zugleich eine nach rückwärts gehende Verdünnungswelle zur Folge haben. Da dadurch jede, also auch die geringste Unstetigkeit sich auflösen müsse, so könne eigentlich nur von einem Streben nach Unterbrechung der Stetigkeit die Rede sein, das desto intensiver ist, je grösser die Intensität der Welle ist. Nun kann man aber mit gleichem Recht in jeder fortschreitenden

---

[1] Journal de l'école polytechnique, cahier 14.

[2] Philosophical Magazin, 3. S., Vol. 33, Nr. 1848.

[3] Philosophical Transactions. London 1860, pag. 133.

Welle den grösseren Dichtigkeiten in Bezug auf die kleineren vorangehenden eine solche Wirkungsweise zuschreiben, auch wenn keine Unstetigkeiten vorhanden sind, und doch gehen in Folge dessen keine Verdünnungen nach rückwärts ab. Aus demselben Grunde ist es leicht ersichtlich, dass durch diese Anschauungsweise die Auflösung der Unstetigkeiten überhaupt nicht erklärbar ist.

Alle die bisher erwähnten Untersuchungen beziehen sich auf den Fall, dass die Gleichgewichtsstörung sich bereits in zwei nach entgegengesetzten Richtungen fortschreitende Wellen getheilt hat. Haben sich aber diese noch nicht getrennt, dann sind die Gesetze der Fortpflanzung der verschiedenen Dichtigkeiten bedeutend complicirter. Diesen Fall untersucht Riemann. [1] Die Frage aber, ob sich Verdichtungs- oder Verdünnungsstösse ungestört fortpflanzen können, lässt er vollständig unerörtert.

2. Der Grund der Auflösung der Unstetigkeiten liegt, wie ich bereits bei einer anderen Gelegenheit [2] gezeigt habe, in dem Princip der Energie. Die grösseren Dichtigkeiten werden darnach, sobald sie die kleineren eingeholt haben, sofort auf geringere Dichtigkeiten herabgedrückt, so dass sich die Stetigkeit wieder herstellt. In Folge ihrer grösseren Fortpflanzungsgeschwindigkeit werden schliesslich die grösseren Dichtigkeiten die vordere Grenze überschreiten, also eine Verlängerung der Welle herbeiführen, dabei aber aus dem oben erwähnten Grunde eine Abnahme erfahren. Und da das Bestreben der Dichtigkeiten mit der Geschwindigkeit $a+u$ fortzuschreiten fortdauert, so wird die Welle bei stetiger Zunahme ihrer Länge an Verdichtung fortwährend verlieren und schliesslich zu unendlich kleinen Schwingungsweiten herabsinken. In dieser Wellenverlängerung liegt der Grund der anfänglichen grösseren Fortpflanzungsgeschwindigkeit starker Verdichtungswellen.

3. In der oben genannten Arbeit wandte ich zur Aufstellung der Fortpflanzungsgesetze ebener Wellen endlicher Schwin-

---

[1] „Über die Fortpflanzung ebener Luftwellen von endlicher Schwingungsweite". 1860.

[2] Naturwissenschaftliches Jahrbuch „Lotos". Neue Folge, I. Bd. pag. 29, Prag 1880.

gungweite ein sehr einfaches Princip an, und werde nun im Folgenden mit Hilfe desselben jene Gesetze auch für Kugel- und Cylinderwellen zu ermitteln suchen.

Betrachtet man nämlich eine fortschreitende Welle endlicher Verdichtungen oder Verdünnungen und darin zwei Nachbarzustände, die durch die Moleculargeschwindigkeiten u und $u+\frac{du}{dr}dr$ und die Dichtigkeiten ρ und $\rho+\frac{\partial\rho}{\partial r}dr$ charakterisirt sind, so können wir uns das Fortschreiten des Zustandes $(u+\frac{\partial u}{\partial r}dr$, $\rho+\frac{\partial\rho}{\partial r}dr)$ so vorstellen, als ob es in einem Medium erfolgte, das allenthalben die Dichtigkeit ρ und die Strömungsgeschwindigkeit u hätte. Nun sind aber diese beiden betrachteten Zustände von einander unendlich wenig verschieden, daher werden $\frac{\partial u}{\partial r}dr$ und $\frac{\partial\rho}{\partial r}dr$ zu einander in jener Beziehung stehen, welche für Schwingungen unendlich kleiner Amplitude gilt, also z. B. für ebene Wellen

$$a)\qquad \frac{\partial u}{\partial x}dx = \pm a \log \frac{\rho+\frac{\partial\rho}{\partial x}}{\rho}dx = \pm a\frac{\partial \log\rho}{\partial x}dx.$$

Diese Beziehung gilt nun für jedes Paar von Nachbarzuständen. Wenn ich also die Integration dieser Ausdrücke von x_0, dem $u_0 = 0$ entspricht, bis x, dem u zukommt, ausführe, so ergibt sich

$$b)\qquad u = \pm a\int_{x_0}^{x}\frac{\partial \log\rho}{\partial x}dx$$

oder da hier t als constant angesehen wird

$$u = \pm a\int_{\rho_0}^{\rho} d\log\rho = \pm a \log\frac{\rho}{\rho_0}$$

wo ρ_0 die Dichtigkeit in der Gleichgewichtslage bezeichnet, oder

für $\rho_0 = 1$

$$u = \pm a \log \rho . \qquad c)$$

Da nun aus dieser Beziehung auch

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \pm a \frac{\partial \log \rho}{\partial t} \qquad d)$$

folgt, so kann man mit Hilfe von *a)* und *d)* sofort das Poissonsche Integral der für ebene Wellen geltenden Differentialgleichungen finden. Auch der allgemeine Fall, wie ihn Riemann betrachtet, lässt sich mit Hilfe dieses Princips sehr einfach erledigen. Man braucht nur die Gleichgewichtsstörung zur Zeit $t = 0$ als das Resultat des Zusammenfallens der beiden daraus hervorgehenden, nach entgegengesetzten Richtungen fortschreitenden Wellen anzusehen. Die Recapitulation des Ganges der Rechnung würde uns aber zu weit ablenken. Soviel sei nur erwähnt, dass erst durch diese Vorstellungsweise die Rechnungsoperationen Riemann's verständlich werden, da er über den Zweck und die Bedeutung der Transformation der Differentialgleichungen, die er vornimmt, gar keinen Aufschluss gibt.

Uber die Ausbreitung von Kugelwellen von endlicher Schwingungsweite.

1. Bedeutet φ das Geschwindigkeitspotential, so gelten bekanntlich für Luftbewegungen folgende Gleichungen:

$$-a^2 \log \rho = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2\right]$$

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\rho \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\rho \frac{\partial \varphi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\rho \frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)$$

Breitet sich die Bewegung in Kugelform aus, so werden dieselben sich in

$$-a^2 \log \rho = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right)^2$$

$$\frac{\partial \log \rho}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial r} \cdot \frac{\partial \log \rho}{\partial r} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - \frac{2}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r}$$

oder wenn man die erstere Gleichung nach r differentiirt und die Moleculargeschwindigkeit $\frac{\partial\varphi}{\partial r}$ mit u bezeichnet, in

$$-a^2\frac{\partial \log \rho}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{r} \qquad 1)$$

$$\frac{\partial \log \rho}{\partial t} + u\frac{\partial \log \rho}{\partial r} = -\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r} \qquad 2)$$

verwandeln. Wir wollen nun den Fall betrachten, dass die anfängliche Gleichgewichtsstörung sich bereits in zwei nach entgegengesetzten Richtungen fortschreitende Wellen getheilt hat. Für unendlich kleine Schwingungsweiten würde dann für eine solche fortschreitende Welle bekanntlich die Beziehung

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r} = \pm a \log \rho - \frac{\varphi}{r}$$

gelten. Mit Anwendung des oben erwähnten Princips bekommen wir daher für zwei Nachbarzustände u, ρ und $u + \frac{\partial u}{\partial r}dr$, $\rho + \frac{\partial \rho}{\partial r}dr$ die Relation

$$\frac{\partial u}{\partial r}dr = \pm a\frac{\partial \log \rho}{\partial r}dr - \frac{\chi}{r}, \qquad 3)$$

wenn wir mit χ das Geschwindigkeitspotential für diesen Fall bezeichnen. Aus ihr folgt durch Differentiation nach t:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial t}dr = \pm a\frac{\partial^2 \log \rho}{\partial r \partial t}dr - \frac{1}{r}\frac{\partial \chi}{\partial t}$$

oder, da

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = -a^2 \log\frac{\rho + \frac{\partial \rho}{\partial r}dr}{\rho} = -a^2\frac{\partial \log \rho}{\partial r}dr$$

ist,

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial t}dr = \pm a\frac{\partial^2 \log \rho}{\partial r \partial t}dr + \frac{a^2}{r}\frac{\partial \log \rho}{\partial r}dr, \qquad 4)$$

woraus durch Integration zwischen den Grenzen r_0, dem $u = 0$,

$\rho = 1$, bis r, dem u, ρ entspricht,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \pm a \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + a^2 \int_{r_0}^{r} \frac{1}{r} \frac{\partial \log \rho}{\partial r} dr \tag{5}$$

hervorgeht.[1] Sind r_0 und r grössere Werthe, dann kann man immer

$$\int_{r_0}^{r} \frac{1}{r} \frac{\partial \log \rho}{\partial r} dr = \frac{\log \rho}{r}$$

setzen, wodurch die obige Beziehung zu

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \pm a \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + a^2 \frac{\log \rho}{r} \tag{5a}$$

wird.

Nun multipliciren wir die Gleichung 2) mit u und addiren sie zur Gleichung 1):

$$-a^2 \frac{\partial \log \rho}{\partial r} + u \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + u^2 \frac{\partial \log \rho}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2u^2}{r}. \tag{6}$$

Diese Gleichung wird mit Rücksicht auf den oben gefundenen Werth von $\frac{\partial u}{\partial t}$:

$$(u^2 - a^2) \frac{\partial \log \rho}{\partial r} + (u \mp a) \frac{\partial \log \rho}{\partial t} = a^2 \frac{\log \rho}{r} - \frac{2u^2}{r}; \tag{7}$$

und daraus

$$\frac{dr}{u^2 - a^2} = \frac{dt}{u \mp a} = \frac{r d \log \rho}{a^2 \log \rho - 2u^2}. \tag{8}$$

Haben wir es mit unendlich kleinen Schwingungsweiten zu thun, dann kann man immer, falls r ziemlich gross geworden ist

$$u = \pm a \log \frac{\rho}{\rho_0}$$

[1] $\frac{\partial u}{\partial t}_{(r=r_0)} = \pm a \frac{\partial \log \rho}{\partial t}_{(r=r_0)}$

setzen. Nehmen wir nun an, dass in unserem Falle r für alle u einen ziemlich grossen Werth hat, dann können wir mit Anwendung dieser Gleichung auf die Bewegungszustände

$$u+\frac{\partial u}{\partial r}dr, \quad \rho+\frac{\partial \log \rho}{\partial r}dr,$$

schreiben:

$$\frac{\partial u}{\partial r}dr = \pm a \frac{\partial \log \rho}{\partial r}dr,$$

woraus durch Integration von r_0 bis r

$$u = \pm a \log \rho$$

folgt. Substituiren wir diese Beziehung in die Gleichungen 8), so ergibt sich

$$\frac{dr}{u^2-a^2} = \frac{dt}{u\mp a} = r\frac{du}{a^2u\mp 2au^2} \qquad 8a)$$

und schliesslich

$$\alpha) \qquad r-(u\pm a)t = c$$

$$\beta) \qquad d\log r = \frac{du}{2a}\cdot\frac{2u^2-2a^2}{au\mp 2u^2}$$

$$= \mp\frac{du}{2a}\left(1-\frac{2\mp\frac{u}{a}}{2\left(\frac{u}{a}\right)^2\mp\frac{u}{a}}\right)$$

Ist u zwar eine endliche Grösse, aber gegen a doch klein, so kann $\frac{u^2}{a^2}$ vernachlässigt werden, und wir erhalten dadurch

$$d\log r = \mp\frac{du}{2a}-\frac{du}{u}\pm\frac{du}{2a}$$

oder

$$d\log r = -\frac{du}{u},$$

$$\log ur = c',$$

und daher schliesslich als Integral der Differentialgleichungen 1) und 2) (für den Fall, dass sich die Gleichgewichtsstörung

bereits in zwei Wellen getheilt hat)

$$u = \frac{1}{r} f\{r-(u \pm a)t\}. \qquad \text{I)}$$

Unterlassen wir aber die Vernachlässigung jenes Gliedes $\left(\frac{u}{a}\right)^2$, und setzen wir

$$\frac{2a \mp u}{u(2u \mp a)} = \frac{A}{u} + \frac{B}{2u \mp a},$$

wodurch die Constanten A und B die Werthe

$$A = \mp 2, \quad B = \pm 3$$

erhalten, so wird die obige Beziehung zu

$$d \log r = \mp \frac{du}{2a}\left(1 \pm \frac{2a}{u} \mp \frac{3a}{2u \mp a}\right).$$

Die Integration liefert:

$$\log r = \log c' \mp \frac{u}{2a} - \log u + \frac{3}{4} \log (a \mp 2u)$$

oder

$$ur = c' \,.\, (a \mp 2u)^{3/4} \,.\, e^{\pm \frac{u}{2a}},$$

und daher durch Verbindung mit α)

$$ur = (a \mp 2u)^{3/4} \,.\, e^{\pm \frac{u}{2a}} \,.\, f\{r-(u \pm a)t\} \qquad \text{II)}$$

Nehmen wir an, u wäre kleiner als $\frac{a}{2}$, so können wir

$$ru = a^{3/4}\left(1 \mp \frac{2u}{a}\right)^{3/4}\left(1 \mp \frac{u}{2a}\right) f\{r-(u \pm a)t\}$$

oder wenn wir in dem Factor von $f\{r-(a \pm u)t\}$ für u den Werth aus I) substituiren,

$$ur = a^{3/4}\left\{1 \mp \frac{2f}{ar} + \frac{3(f)^2}{4a^2r^2}\right\} f\{r-(u \pm a)t\}$$

setzen.

Dadurch wird

$$u = \frac{1}{r} f_1 \{r-(u\pm a)t\} \mp \frac{1}{r^2} f_2 \{r-(u\pm a)t\}$$
$$+ \frac{1}{r^3} \cdot f_3 \{r-(u\pm a)t\}$$

oder, da wir für r einen grösseren Werth angenommen haben, also das dritte Glied vernachlässigen können,

$$u = \frac{1}{r} f_1 \{r-(u\pm a)t\} \mp \frac{1}{r^2} f_2 \{r-(u\pm a)t\}.$$

Das doppelte Vorzeichen im zweiten Gliede der rechten Seite entspricht dem Fortschreiten im Sinne der zunehmenden, respective abnehmenden r.

2. Aus der Gleichung α) folgt, dass sich jeder Bewegungszustand mit der Geschwindigkeit $a\pm u$ fortpflanzt. Diese Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist aber nicht constant wie bei den ebenen Wellen, sondern, da nach der Gleichung β) u selbst mit wachsenden, respective abnehmenden r in stetiger Weise abnimmt, respective zunimmt, ebenfalls stetig ab-, respective zunehmend; für $r = \infty$ sinkt sie auf die gewöhnliche Schallgeschwindigkeit herab. Wie bei den ebenen Wellen wird auch hier die Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der verschiedenen u eine Formveränderung der u-Curve zur Folge haben, es werden auch hier die grösseren Moleculargeschwindigkeiten die kleineren vorangehenden mit der Zeit einholen und zur Entstehung von Unstetigkeiten Anlass geben. Während jedoch bei ebenen Wellen die Beziehung, die zur Bestimmung der Zeit des Eintritts einer solchen Unstetigkeit für irgend ein u führt, sehr einfach ist, ist es hier weit weniger der Fall.

Gehen wir nämlich von der Gleichung I) aus und setzen wir in

$$a)\ \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{r} f' \{r-(u\pm a)t\} \left\{1 - t\frac{\partial u}{\partial r}\right\} - \frac{1}{r^2} f \{r-(u\pm a)t\}$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} = \infty,$$

so erhalten wir zur Bestimmung von t die Gleichung

$$b)\qquad t = -\frac{r}{f' \{r-(u\pm a)t\}}.$$

Da nun

$$r = r_0 + \int_0^t (a \pm u) dt$$

ist, wo r_0 den dem betreffenden Bewegungszustande zur Zeit $t = 0$ zukommenden Radiusvector bezeichnet, also

e)
$$t = -\frac{r_0 + \int_0^t (a \pm u) dt}{f'(r_0)}$$

ist, so hängt t nicht allein von der Beschaffenheit der u-Curve (respective der Curve $y = f[r]$) zur Zeit $t = 0$, sondern auch von r_0 und der betreffenden Moleculargeschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ ab.

Für divergirende und convergirende Verdichtungs- oder Verdünnungswellen kann $\frac{\partial u}{\partial r}$ nur in der Vorder-, respective Hinterseite unendlich gross werden, da $f'(r_0)$ negativ sein muss.

3. Die verschiedenen Moleculargeschwindigkeiten werden nicht nur mit zu- oder abnehmendem r eine Ab- oder Zunahme erfahren, sondern diese wird auch, da ihnen verschiedene r zukommen, in einem verschiedenen Grade erfolgen. Und dies ist ein weiterer Grund zur Änderung der Wellenform. Um diesen Umstand näher zu untersuchen, wollen wir jene Beziehungen suchen, die uns das Maximum oder Minimum der u-Curve bestimmen. Setzen wir zu dem Ende in der Gleichung *a)*

$$\frac{\partial u}{\partial r} = 0,$$

so erhalten wir

d)
$$f'\{r-(u \pm a)t\} = \frac{1}{r} f\{r-(u \pm a)t\}$$

oder

$$f'\{r-(u \pm a)t\} = u_{\text{max vel min.}}$$

Nun folgt aus der Gleichung α), dass für jeden Bewegungszustand auch

$$f\{r-(u \pm a)t\} = \text{const.} = f(r_0)$$

und

$$f'\{r-(u\pm a)t\} = \text{const.} = f'(r_0)$$

ist, wenn wir mit r_0 den zugehörigen Radiusvector zur Zeit $t=0$ bezeichnen. Wenn wir nun für $t=0$

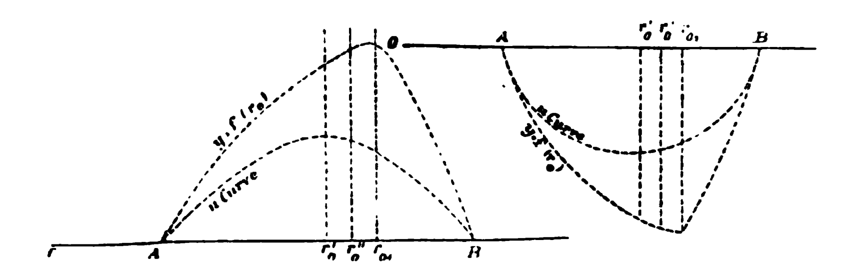
$$u_m = f'(r_0')$$

erhalten, so wird nach einer gewissen Zeit t_1 das u_m, weil alle u und daher auch dieses abgenommen, respective zugenommen haben, nicht mehr dem Werthe $f'(r_0')$ gleich sein können, sondern

$$u_m = f'\{r-(u\pm a)t_1\} = f'(r_0'')$$

sein müssen, wo r_0'' einen von r_0' verschiedenen Werth bezeichnet, d. h. die Bedingung des Maximums oder Minimums ist jetzt für einen anderen Bewegungszustand erfüllt, dem zur Zeit $t=0$ ein von r_0' verschiedener Werth von r zukommt.

Betrachten wir nun die Curve $y = ur = f(r_0)$ und die u-Curve zur Zeit $t=0$, und zuerst den Fall divergirender Wellen. u_m ist ein von Null verschiedener Werth, daher wird $f'(r_0')$ die Tangente



eines spitzen, respective stumpfen Winkels darstellen. Da nun

$$f'(r_0) = u + r\frac{\partial u}{\partial r}$$

ist, also von r_0' an bis r_{01} stets ab-, respective zunimmt und für $r = r_{01}$ gleich Null wird, so wird

$$r_0'' > r_0'$$

sein und schliesslich, wenn die Welle bis ins Unendliche fortgeschritten sein wird, mit r_{01} zusammenfallen. Daraus folgt, dass

während der Fortpflanzung die verschiedenen Bewegungszustände, die zur Zeit $t = 0$ zwischen r_0' und r_{10} gelegen sind, nach und nach in derselben Ordnung, als sie dort vorkommen, die Rolle des Maximums, respective Minimums übernehmen werden.

Bei convergirenden Verdichtungswellen wird u_m immer kleiner, dagegen bei convergirenden Verdünnungswellen immer grösser werden. In der Curve $y = f(r_0)$, die ersteren entspricht, wird $f'(r_0)$ immer kleiner, wenn man von r_0' zu kleineren r_0 übergeht, während im letzteren Fall $f'(r_0)$ grösser wird. Das Maximum, respective Minimum von u wird daher während der Fortpflanzung von r_0' aus zu kleineren r_0, d. h. gegen die Vorderseite der Welle vorrücken.

Diese Formänderung der u-Curve, die in der ungleichen Abnahme der verschiedenen u ihren Grund hat, findet natürlich auch bei unendlich kleinen Schwingungsweiten statt.

Über die Ausbreitung von Cylinderwellen.

1. Wollen wir zur Bestimmung der Fortpflanzungsgesetze von Cylinderwellen endlicher Schwingungsweite unser oben angeführtes Princip anwenden, so ist es vor Allem nothwendig, die Beziehung zu kennen, die zwischen der Moleculargeschwindigkeit und der Dichtigkeit in einer fortschreitenden Cylinderwelle von unendlich kleiner Schwingungsweite besteht.

Obzwar nun das Integral der bezüglichen Differentialgleichung längst durch Poisson[1] bei Gelegenheit der Erörterung einer Integrationsmethode der partiellen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = a^2\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{\lambda}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\mu\varphi}{r^2}\right),$$

in der λ und μ constante Grössen bedeuten, aufgestellt worden ist, so ist doch eine weitere Untersuchung desselben, die zur Bestimmung jener Beziehung führt, vollständig unterblieben. Die Lösung unserer Frage wird es daher vor Allem erfordern, eine

[1] Mémorie sur l'intégration des équations linéaires aux différences partielles. Journal de l'école polyt. cah. XIX. 1821.

nähere Betrachtung dieser Art von Bewegung für unendlich kleine Schwingungsweiten vorauszuschicken.

Erfolgt eine Bewegung zwischen zwei parallelen unendlichen Ebenen derart, dass die Moleculargeschwindigkeiten (die als äusserst klein angenommen werden mögen) überall denselben parallel sind und bei Einführung von Cylindercoordinaten, deren z-Axe zu jenen Ebenen senkrecht ist, mit den Radienvectoren zusammenfallen, so ist das Geschwindigkeitspotential Φ bestimmt durch die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = a^2\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right).$$

Ihre Integration kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden, doch liegt die Erörterung derselben, da das vollständige Integral bereits vorliegt, ausserhalb des Bereiches unserer Untersuchung. Dieses Integral lautet:

$$\varphi = \int_0^\pi \chi\left\{t + \frac{r\cos\theta}{a}\right\} d\theta + \int_0^\pi \psi\left\{t + \frac{r\cos\theta}{a}\right\} \log(r\sin^2\theta)d\theta.$$

Für $r = 0$ wird $\log(r\sin^2\theta) = -\infty$, mithin auch

$$\varphi = \infty,\ \frac{\partial\varphi}{dr} = \infty,\ \frac{\partial\varphi}{\partial t} = \infty.$$

Dies widerspricht aber der Voraussetzung. Daher ist für jeden Werth des Arguments

$$\psi\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right) = 0$$

zu setzen, und wir erhalten somit für φ den Ausdruck

$$\varphi = \int_0^\pi \chi\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right)d\theta. \tag{1}$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir durch Differentiation nach r den Ausdruck für die Moleculargeschwindigkeit:

$$u = \frac{\partial\varphi}{dr} = \frac{1}{a}\int_0^\pi \chi'\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right)\cos\theta d\theta. \tag{2}$$

Es verschwindet zu allen Zeiten für $r = \theta$, da für diesen Fall

$$\frac{\partial \varphi}{dr} = \frac{1}{a} \chi'(t) \int_0^\pi \cos\theta \, d\theta = \theta \qquad 2a)$$

ist. Es liegt dies eigentlich schon in der Voraussetzung, dass die Geschwindigkeitsrichtungen mit den Radienvectoren zusammenfallen.

Die Verdichtung, respective Verdünnung wird durch

$$a^2 s = -\int_0^\pi \chi'\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right) d\theta \qquad 3)$$

gegeben sein. Hat nun $a^2 s$ für $r = 0$ den Werth $F(t)$ und ist diese Function nur zwischen den beiden Werthen $t = 0$ und $t = t_1$ von Null verschieden, so erhalten wir aus

$$F(t) = -\int_0^\pi \chi'(t) d\theta = -\pi . \chi'(t)$$

$$\chi'(t) = -\frac{1}{\pi} F(t)$$

und daher

$$u = -\frac{1}{a\pi} \int_0^\pi F\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right) \cos\theta d\theta, \qquad 4)$$

$$a^2 s = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi F\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right) d\theta. \qquad 5)$$

Der Zustand für $t = 0$ ergibt sich daraus in der Weise, dass unter Berücksichtigung der Eigenschaften von $F(t)$

$$u = -\frac{1}{a\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} F\left(\frac{r\cos\theta}{a}\right) \cos\theta d\theta \ \text{ für } 0 < r \leqq at_1 \qquad 4a)$$

$$u = -\frac{1}{a\pi} \int_{\theta_1}^{\frac{\pi}{2}} F\left(\frac{r\cos\theta}{a}\right) \cos\theta \, d\theta \ \text{ für } r > at_1 \qquad 4b)$$

wenn θ_1 der Bedingung:

$$\cos\theta_1 = \frac{at_1}{r}$$

genügt, und

$$a^2 s = \frac{1}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} F\left(\frac{r\cos\theta}{a}\right) d\theta \quad \text{für } 0 < r \leqq at_1 \tag{5a}$$

$$a^2 s = \frac{1}{\pi}\int_{\theta_1}^{\frac{\pi}{2}} F\left(\frac{r\cos\theta}{a}\right) d\theta \quad \text{für } r > at_1. \tag{5b}$$

Aus demselben Grunde müssen wir auch für ein beliebiges t die dem u und $a^2 s$ entsprechenden Integrationsgrenzen durch andere, θ_1 und θ_2 ersetzen, die durch die Bedingungen

$$at + r\cos\theta_1 = at_1 \quad \text{oder} \quad \cos\theta_1 = \frac{at_1 - at}{r}$$

$$at + r\cos\theta_2 = \theta \quad \text{oder} \quad \cos\theta_2 = \frac{-at}{r}$$

bestimmt sind, so dass dann die Ausdrücke für u und $a^2 s$ die Gestalt annehmen:

$$u = -\frac{1}{a\pi}\int_{\theta_1}^{\theta_2} F\left\{t + \frac{r\cos\theta}{a}\right\} \cos\theta\, d\theta \tag{6}$$

$$a^2 s = \frac{1}{\pi}\int_{\theta_1}^{\theta_2} F\left(t + \frac{r\cos\theta}{a}\right\} d\theta. \tag{7}$$

Dabei ist jedoch zu bemerken, dass θ_1 erst dann für 0 zu setzen ist, wenn

$$at + r \geqq at_1$$

geworden ist, während der Ersatz des π durch θ_2 bloss an die Bedingung

$$r > 0$$

geknüpft ist.

Da bei unserer Betrachtung alle Discontinuitäten ausgeschlossen sind, so haben wir

$$F(t_1) = 0$$

zu setzen. Behalten wir nun ein bestimmtes r im Auge, so werden für dieses zu jener Zeit t u und $a^2 s$ gleich Null werden, für

welche das Argument von F für das ganze Integrationsgebiet grösser als t_1 wird, somit für

$$t - \frac{r_1}{a} = t_1.$$

Für ein anderes r gilt

$$t' - \frac{r_2}{a} = t_1.$$

Daraus folgt

$$t' - t = \frac{r_2 - r_1}{a}, \tag{8}$$

d. h. a ist die constante Fortpflanzungsgeschwindigkeit. — Setzen wir

$$\theta = \pi - \theta',$$

so erhalten wir

$$u = -\frac{1}{a\pi}\int\limits_{\pi-\theta_1}^{\pi-\theta_2} F\left\{t - \frac{r\cos\theta}{a}\right\}\cos\theta\, d\theta$$

und

$$a^2 s = -\frac{1}{\pi}\int\limits_{\pi-\theta_1}^{\pi-\theta_2} F\left\{t - \frac{r\cos\theta}{a}\right\} d\theta$$

oder da wegen $\theta_2 > \theta_1$ die Grenzen umzukehren sind

$$u = \frac{1}{a\pi}\int\limits_{\pi-\theta_2}^{\pi-\theta_1} F\left(t - \frac{r\cos\theta}{a}\right)\cos\theta\, d\theta \tag{9}$$

$$a^2 s = \frac{1}{\pi}\int\limits_{\pi-\theta_2}^{\pi-\theta_1} F\left(t - \frac{r\cos\theta}{a}\right) d\theta. \tag{10}$$

Und daraus können wir schliesslich die Beziehung zwischen u und $a^2 s$ ableiten, wenn wir in dem Ausdruck für u $\cos\theta$ durch $1 - 2\sin^2\frac{\theta}{2}$ ersetzen, und zwar

$$u = as - \frac{2}{a\pi}\int\limits_{\pi-\theta_2}^{\pi-\theta_1} F\left\{t - \frac{r\cos\theta}{a}\right\}\sin^2\frac{\theta}{2}\, d\theta. \tag{11}$$

Die Werthe für $\cos\theta_1$ und $\cos\theta_2$ nähern sich fort und fort, und fallen für $r = \infty$ vollständig zusammen, u und $a^2 s$ werden

daher in einer steten Abnahme begriffen sein und in unendlicher Entfernung vollständig verschwinden.

Für ein grösseres r, für das $\frac{at_1}{r}$ bereits sehr klein ist, sind θ_1 und θ_2 nicht mehr viel von einander verschieden, und wir können daher unter Anwendung des Maximum-Minimum-Satzes schreiben:

$$u = \frac{1}{a\pi} F\left(t - \frac{r\cos\theta''}{a}\right)(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) \tag{12)}$$

$$as = \frac{1}{a\pi} F\left(t - \frac{r\cos\theta''}{a}\right)(\theta_2 - \theta_1) \tag{13)}$$

wo $\cos\theta''$ sehr nahe gleich $+1$ ist.

Nun ist aber

$$1 + \cos\theta_1 = 2\cos^2\frac{\theta_1}{2} = \frac{at_1 - at}{r} + 1$$

$$= \frac{at_1 - r + r_0}{r} + 1 = \frac{at_1 + r_0}{r},$$

wenn wir mit r_0 den Radiusvector für einen bestimmten Bewegungszustand, den wir ins Auge fassen, zur Zeit $t = 0$ bezeichnen, und demnach

$$\cos\frac{\theta_1}{2} = \sqrt{\frac{at_1 + r_0}{2r}}$$

$$\theta_1 = 2\arccos\sqrt{\frac{at_1 + r_0}{2r}}$$

oder

$$\theta_1 = \pi - 2\sqrt{\frac{at_1 + r_0}{r}} - \frac{1}{3}\sqrt{\left(\frac{at_1 + r_0}{2r}\right)^3} - \text{etc.}$$

Ferner ist

$$\sin\theta_1 = 2\sin\frac{\theta_1}{2}\cos\frac{\theta_1}{2} = 2\sqrt{1 - \frac{at_1 + r_0}{2r}}\sqrt{\frac{at_1 + r_0}{2r}}$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{r}}\sqrt{at_1 + r_0\left(1 - \frac{at_1 + r_0}{4r}\right)}$$

Auf demselbem Wege finden wir:

$$1 + \cos\theta_2 = 2\cos^2\frac{\theta_2}{2} = \frac{r_0}{r}$$

$$\theta_2 = \pi - 2\sqrt{\frac{r_0}{2r}} - \frac{1}{3}\sqrt{\left(\frac{r_0}{2r}\right)^3} - \text{etc.}$$

und

$$\sin\theta_2 = 2\sqrt{1 - \frac{r_0}{2r}}\sqrt{\frac{r_0}{2r}} = \frac{\sqrt{2r_0}}{\sqrt{r}}\left(1 - \frac{r_0}{4r}\right)$$

Demnach erhalten wir:

$$u = \frac{\sqrt{2}}{a\pi\sqrt{r}} F\left\{t - \frac{r\cos\theta''}{a}\right\}\left[\sqrt{at_1 + r_0} - \sqrt{r_0} - \frac{1}{4r}\left[(\sqrt{at_1 + r_0})^3 - (\sqrt{r_0})^3\right]\right] \qquad 14)$$

und

$$as = \frac{\sqrt{2}}{a\pi\sqrt{r}} F\left\{t - \frac{r\cos\theta''}{a}\right\}\left[\sqrt{at_1 + r_0} - \sqrt{r_0} + \frac{1}{12r}\left[\sqrt{(r_0 + at_1)^3} - \sqrt{r_0^3}\right]\right] \qquad 15)$$

und daraus:

$$u = as - \frac{\sqrt{2}}{3a\pi r\sqrt{r}} F\left\{t - \frac{r\cos\theta''}{a}\right\}\left(\sqrt{(at_1 + r_0)^3} - \sqrt{r_0^3}\right) \qquad 16)$$

Ist der Werth von $F(t)$ zwischen $t = 0$ und t_1 positiv, so erhalten wir Verdichtungswellen, die im Sinne der wachsenden r fortschreiten, für negative Werthe von $F(t)$ dagegen Verdünnungswellen mit derselben Fortpflanzungsrichtung.

2. Es sei nun

$$F(t) = A\cos at;$$

alsdann ist

$$\chi'(t) = -\frac{A}{\pi}\cos at,$$

und daraus

$$\chi(t) = -\frac{A}{a\pi}\sin at + \text{const.}$$

oder wenn wir die Constante gleich Null setzen

$$\chi(t) = -\frac{A}{a\pi}\sin at$$

und somit

$$\varphi = -\frac{A}{a\pi}\int_0^\pi \sin(at + r\cos\theta)\,d\theta \tag{1}$$

$$u = -\frac{A}{a\pi}\int_0^\pi \cos(at + r\cos\theta)\cos\theta d\theta \tag{2}$$

$$a^2 s = +\frac{A}{\pi}\int_0^\pi \cos(at + r\cos\theta)\,d\theta. \tag{3}$$

Führen wir nun wieder die Substitution

$$\theta = \pi - \theta'$$

ein, so erhalten wir für die Beziehung zwischen u und as die Gleichung:

$$u = as - \frac{2A}{a\pi}\int_{\pi-\theta_2}^{\pi-\theta_1} \cos(at - r\cos\theta')\sin^2\frac{\theta'}{2}\,d\theta'. \tag{4}$$

Nun haben wir gesehen, dass für ein grösseres r, für welches

$$\frac{at_1 + r_0}{r} \quad \text{und} \quad \frac{r_0}{r}$$

sehr kleine Brüche sind, θ_1 und θ_2 von π nicht viel verschieden, also die Grenzen $\pi-\theta_1$ und $\pi-\theta_2$ sehr kleine Bögen sind. Wir können daher θ' als einen sehr kleinen Bogen betrachten, und

$$\sin^2\theta = 4\sin^2\frac{\theta}{2}$$

setzen. Dadurch gestaltet sich dann obige Beziehung zu

$$u = as - \frac{A}{2a\pi}\int_{\pi-\theta_2}^{\pi-\theta_1} \cos(at - r\cos\theta)\sin^2\theta\,d\theta \tag{5}$$

oder, da $\cos(at - r\cos\theta)$ für alle θ zwischen 0 und $\pi-\theta_2$ und

zwischen $\pi - \theta_1$ und π verschwindet, zu

$$u = as - \frac{A}{2a\pi}\int_0^\pi \cos(at - r\cos\theta)\sin^2\theta\, d\theta \qquad 6)$$

Bezeichnet nun $J^n(r)$ die Bessel'sche Function n^{ter} Ordnung, so können wir diese mit Hilfe bestimmter Integrale in folgender Weise ausdrücken:

$$J^n(r) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(r\sin\theta)\cos n\theta\, d\theta \quad \text{für gerade } n \qquad 7)$$

$$J^n(r) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin n\theta\, d\theta \quad \text{für ungerade } n \qquad 8)$$

oder nach Jacobi (Crelle's Journal 15, pag. 13)

$$J^n(r) = \frac{1}{\pi}\cdot\frac{r^n}{1.3.5\ldots 2n-1}\cdot\int_0^\pi \cos(r\cos\theta)\sin^{2n}\theta\, d\theta. \qquad 9)$$

Unser Integral

$$\frac{1}{\pi}\int_0^\pi \cos(at - r\cos\theta)\sin^2\theta\, d\theta$$

gibt entwickelt:

$$\frac{1}{\pi}\cos(at)\int_0^\pi \cos(r\cos\theta)\sin^2\theta\, d\theta$$

$$+\frac{1}{\pi}\sin(at)\int_0^\pi \sin(r\cos\theta)\sin^2\theta\, d\theta.$$

Das zweite Integral verschwindet, weil

$$\sin(r\cos[\pi-\alpha]) = \sin(-r\cos\alpha) = -\sin(r\cos\alpha)$$

$$\sin(\pi-\alpha) = \sin\alpha$$

ist. Nun ist aber nach dem Obigen (Gl. 9))

$$J^1(r) = \frac{r}{\pi}\int_0^\pi \cos(r\cos\theta)\sin^2\theta\, d\theta \qquad 10)$$

und zugleich (Gl. 8)

$$J^1(r) = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin\theta d\theta, \tag{11}$$

somit erhalten wir durch Gleichsetzung dieser Werthe

$$\frac{r}{\pi}\int_0^\pi \cos(r\cos\theta)\sin^2\theta d\theta = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin\theta d\theta$$

also

$$u = as - \frac{A\cos(at)}{2a\pi r}\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin\theta d\theta \tag{12}$$

Substituiren wir:

$$\theta = \frac{\pi}{2} + \theta''$$

so wird

$$\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin\theta d\theta = \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \sin(r\cos\theta'')\cos\theta'' d\theta''$$

oder, dass die Function unter dem Integralzeichen gerade ist,

$$\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin\theta\, d\theta = 2\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(r\cos\theta'')\cos\theta''\, d\theta''$$

oder wegen

$$\sin[r\cos(\pi-\alpha)]\cos(\pi-\alpha) = \sin(r\cos\alpha)\cos\alpha$$

$$\int_0^\pi \sin(r\sin\theta)\sin\theta d\theta = \int_0^\pi \sin(r\cos\theta)\cos\theta d\theta$$

und mithin

$$u = as - \frac{A\cos(at)}{2\pi ar}\int_0^\pi \sin(r\cos\theta)\cos\theta d\theta$$

oder

$$u = as - \frac{A}{2\pi ar}\int_0^\pi \cos(at)\sin(r\cos\theta)\cos\theta d\theta. \tag{13}$$

Nun besteht die Beziehung

$$\int_0^\pi \cos(r\cos\theta)\cos\theta d\theta = 0$$

wegen

$$\cos(r\cos(\pi-\alpha))\cos(\pi-\alpha) = -\cos(r\cos\alpha)\cos\alpha$$

und somit auch

$$\frac{A}{2\pi ar}\int_0^\pi \sin(at)\cos(r\cos\theta)\cos\theta d\theta = 0$$

Addiren wir diese Gleichung zu der obigen (Gl. 13), so erhalten wir schliesslich

$$u = as + \frac{A}{2\pi ar}\int_0^\pi \sin(at - r\cos\theta)\cos\theta d\theta \qquad 14)$$

Da nun

$$u = \frac{A}{a\pi}\int_0^\pi \cos(at - r\cos\theta)\cos\theta d\theta$$

ist, so wird

$$u = as + \frac{1}{2r} \cdot \psi(t, r) \qquad 15)$$

sein, wo ψ eine solche Function von r und t bedeutet, dass

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = au \qquad 16)$$

ist. Somit sehen wir, dass es für Cylinderwellen eine ähnliche Beziehung gibt, wie für Kugelwellen, für die

$$u = \pm as - \frac{\varphi}{r}$$

ist, wenn φ das Geschwindigkeitspotential bedeutet, d. h.

$$\frac{\partial\varphi}{\partial r} = u$$

ist.

Anwendung des Vorhergehenden auf Cylinderwellen endlicher Amplitude.

1. Die Differentialgleichungen für das Geschwindigkeitspotential dieser Bewegung sind bekanntlich:

$$-a^2 \log \rho = \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^2 \tag{1}$$

$$0 = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho}{\partial r} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \rho \frac{\partial \varphi}{\partial r} \tag{2}$$

Aus ihnen folgt:

$$-a^2 \frac{\partial \log \rho}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} \tag{1a}$$

$$\frac{\partial \log \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \log \rho}{\partial r} = -\frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r} \tag{2a}$$

wenn

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = u$$

gesetzt wird. Nun multipliciren wir die Gleichung 2a) mit u und addiren sie zu 1a). Dadurch erhalten wir

$$u \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + (u^2 - a^2) \frac{\partial \log \rho}{\partial r} = \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{u^2}{r} \tag{3}$$

Fassen wir einen beliebigen Bewegungszustand (u, ρ) und den unmittelbar benachbarten $(u + \frac{\partial u}{\partial r} dr,\ \rho + \frac{\partial \rho}{\partial r} dr)$ ins Auge, so können wir mit Anwendung des oben erwähnten Princips schreiben[1]

$$\frac{\partial u}{\partial r} dr = u \frac{\partial \log \rho}{\partial r} dr + \frac{1}{2r} \psi \tag{4}$$

---

[1] Dabei könnte man das einwenden, dass man nicht berechtigt ist, jene Beziehung, die für einen speciellen Fall $(F[t] = A \cos at)$ entwickelt wurde, auch hier anzuwenden, doch ist die Berechtigung dieser Annahme

Daraus erhalten wir durch Differentiation nach t

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial t} dr = a \frac{\partial^2 \log \rho}{\partial r \partial t} dr + \frac{1}{2r} \frac{\partial \psi}{\partial t}$$

oder

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r \partial t} dr = a \frac{\partial^2 \log \rho}{\partial r \partial t} dr + \frac{a}{2r} \cdot \frac{\partial u}{\partial r} dr$$

und aus dieser Gleichung durch Integration

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + \frac{a}{2} \int_{r_0}^{r} \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} dr$$

Die Integration, bei der t als constant zu betrachten ist, ist zwischen r_0 und r ausgeführt. r_0 entspricht $u = 0$ in der Hinterseite der Welle, r dem Zustand u, ρ. Für $r = r_0$ wird, wie es sich leicht nachweisen lässt,

$$\frac{\partial u}{\partial t}_{r=r_0} = a \frac{\partial \log \rho}{\partial t}_{r=r_0} .$$

Wir können nämlich für diesen Zustand die oben für unendlich kleine Schwingungsweiten gefundene Beziehung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + \frac{au}{2r_0}$$

anwenden, nur müssen wir hier u in aller Strenge gleich Null setzen. Ist nun r_0 ein grösserer Werth, so können wir ohne merklichen Fehler

$$\int_{r_0}^{r} \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} dr = \frac{u}{r}$$

setzen, und erhalten somit

$$\frac{\partial u}{\partial r} = a \frac{\partial \log \rho}{\partial t} + \frac{au}{2r}$$

---

dieselbe wie die jener in der Dynamik, dass die Bewegung eines Punktes in jedem Zeitelement als eine gleichförmig beschleunigte angesehen werden kann, deren Acceleration sich von Moment zu Moment ändert.

und durch Substitution dieser in die Gleichung 3)

$$(u-a)\frac{\partial \log \rho}{\partial t}+(u^2-a^2)\frac{\partial \log \rho}{\partial r}=\frac{au}{2r}-\frac{u^2}{r} \qquad 5)$$

und daraus

$$\frac{dt}{u-a}=\frac{dr}{u^2-a^2}=\frac{2rd\log\rho}{au-2u^2}.$$

Setzen wir nun

$$ad\log\rho = du,$$

indem wir uns dabei von denselben Gründen leiten lassen wie oben bei der Behandlung von Kugelwellen, so ergibt sich

$$\frac{dt}{u-a}=\frac{dr}{u^2-a^2}=\frac{2rdu}{a^2u-2au^2}$$

und daraus

$$\alpha)\quad r-(u+a)t=\text{const.}$$

$$\beta)\quad d\log r=-\frac{\frac{2u^2}{a^2}-2}{\frac{2u^2}{a^2}-\frac{u}{a}}\cdot\frac{du}{u}$$

Wenn wir u als eine gegen a kleine Grösse ansehen, und mithin die Grösse $\frac{2u^2}{a^2}$ vernachlässigen, so erhalten wir

$$d\log r=-d\log u^2$$

oder

$$u^2r=\text{const.}\quad\text{oder}\quad u\sqrt{r}=\text{const.}$$

und daher in Verbindung mit α)

$$u=\frac{1}{\sqrt{r}}\cdot f\{r-(u+a)t\} \qquad Ia)$$

Unterlassen wir aber diese Vernachlässigung, so erhalten wir durch weitere Entwicklung des Ausdruckes β)

$$d\log r=-\frac{du}{u}\left[1+\frac{au-2a^2}{2u^2-au}\right].$$

Setzen wir

$$\frac{u-2a}{u(2u-a)}=\frac{A}{u}+\frac{B}{2u-a},$$

so haben A und B die Werthe

$$A=+2, \quad B=-3.$$

Dadurch erhalten wir schliesslich

$$\log r = \log \text{const.} - \frac{u}{a} - \log u^2 + \frac{3}{2}\log(2u-a)$$

oder

$$u\sqrt{r} = \text{const.}\,(2u-a)^{3/4} e^{-\frac{u}{2a}}$$

und durch Verbindung mit α)

$$u=\frac{1}{\sqrt{r}}(2u-a)^{3/4}e^{-\frac{u}{2a}}.f\{r-(u+a)t\} \qquad \text{II}a$$

oder da

$$\log(2u-a) = \log(a-2u) + \text{const.}$$

$$u=\frac{1}{\sqrt{r}}(a-2u)^{3/4}e^{-\frac{u}{2a}}.f\{r-(u+a)t\}. \qquad \text{II}b$$

Entwickeln wir die Factoren von $f\{r-(u+a)t\}$ ausser $\frac{1}{\sqrt{r}}$ nach der **Mac Laurin**'schen Reihe und brechen wir diese beim zweiten Gliede ab, so wird

$$u=\frac{1}{\sqrt{r}}a^{3/4}\left(1-\frac{3}{2}\frac{u}{a}\right)\left(1-\frac{u}{2a}\right)f\{r-(u+a)t\}$$

oder

$$u=\frac{a^{3/4}}{\sqrt{r}}\left(1-\frac{2u}{a}+\frac{3u^2}{4a^2}\right)f\{r-(u+a)t\}$$

und wenn wir in dem Factor von $\frac{a^{3/4}}{\sqrt{r}}.f\{r-(a+u)t\}$ für u den Werth aus Ia substituiren,

$$u=\frac{1}{\sqrt{r}}f_1\{r-(u+a)t\}-\frac{1}{r}f_2\{r-(u+a)t\}$$

$$+\frac{1}{r\sqrt{r}}f_3\{r-(u+a)t\}. \qquad \text{III}$$

Durch abermalige Substitution dieses Werthes in jenen Factor erhielten wir Glieder mit noch höheren Potenzen von r im Nenner, deren Werthe aber nicht mehr von Bedeutung sind.

2. Die Betrachtungen, die wir bei Kugelwellen an die Schlussgleichung geknüpft haben, lassen sich in diesem Falle in der gleisen Weise Wort für Wort wiederholen.

Auch hier ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einzelnen Bewegungszustände gleich $a+u$, und daher wegen der Abnahme von u fortwährend im Abnehmen begriffen. Sind die Wellen in unendliche Entfernung gelangt, dann werden sie zu ebenen Wellen, ihre Moleculargeschwindigkeiten werden unendlich klein und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für alle Bewegungszustände der Welle gleich a werden. Ebenso wird hier die Formänderung der u-Curve einen doppelten Grund haben; einerseits in der Verschiedenheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der einzelnen Bewegungszustände, andererseits in der Verschiedenheit der Abnahme der einzelnen u während der Fortpflanzung. Die diesbezüglichen Gesetze sind ganz dieselben wie bei Kugelwellen. Dies können wir sofort einsehen, wenn wir die Gleichung Ia) nach r differentiiren:

$$\frac{du}{dr} = \frac{1}{\sqrt{r}}f'\{r-(a+u)t\}\left\{1-t\,.\frac{du}{dr}\right\} - \frac{1}{2r\sqrt{r}}f\{r-a+u)t\}.$$

a) Die Bedingung des Maximums oder Minimums von u ist

$$\frac{du}{dr} = 0$$

oder

$$f'\{r-(u+a)t\} = \frac{1}{2r}f\{r-(u+a)t\}.$$

b) Die Zeit des Eintrittes einer Unstetigkeit wird für ein bestimmtes u durch Substitution von

$$\frac{du}{dr} = \infty$$

gefunden, was

$$t = -\frac{\sqrt{r}}{f'\{r-(a+u)t\}}$$

oder

$$t = -\frac{\sqrt{\left\{\int_0^t (a+u)\, dt + r_0\right\}}}{f'(r_0)}$$

liefert, wo r_0 den zur Zeit $t = 0$ zugehörigen Radiusvector bezeichnet.

Was schliesslich die Unstetigkeiten anbelangt, die dadurch entstehen, dass die kleineren u von den grösseren eingeholt werden, so liegt der Grund ihrer Auflösung wieder im Princip der Energie.

Den näheren Nachweis hiefür will ich jedoch zum Gegenstand einer zweiten Abhandlung machen.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

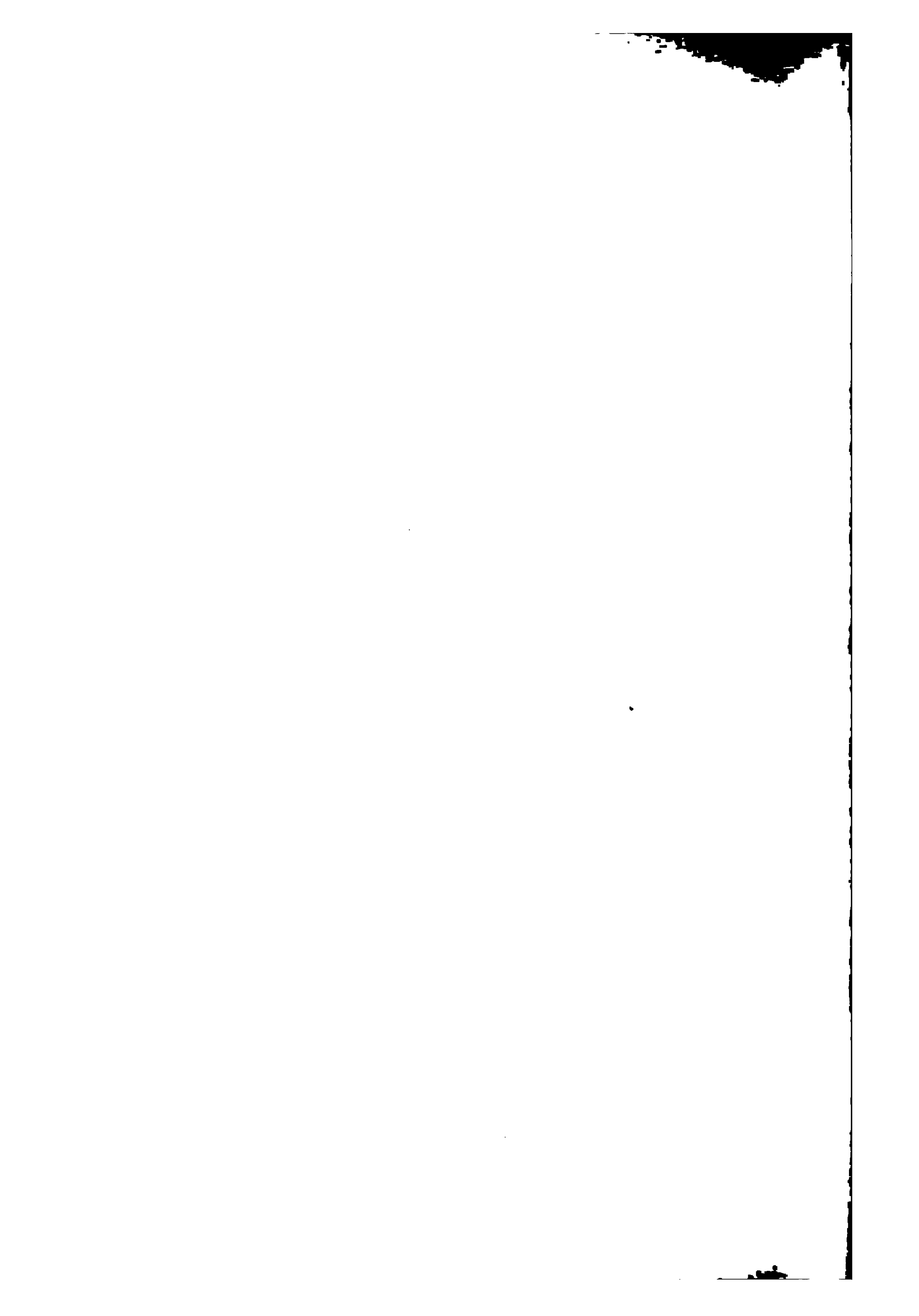
III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung, ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.



SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. BAND. IV. HEFT.

Jahrgang 1880. — November.

(Mit 3 Tafeln und 5 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1881.

INHALT

des 4. Heftes November 1880 des LXXXII. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. Band. IV. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

XXIII. SITZUNG VOM 4. NOVEMBER 1880.

Der Secretär legt zwei Dankschreiben vor, und zwar von Herrn Oberbergrath Dionys Stur in Wien für seine Wahl zum inländischen correspondirenden Mitgliede und von der Direction der Staats-Unterrealschule in Währing (Wien) für die Betheilung dieser Lehranstalt mit den akademischen Druckschriften.

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Graz übersendet eine Abhandlung: „Zur Theorie der sogenannten elektrischen Ausdehnung oder Elektrostriction."

Herr Prof. Boltzmann übersendet ferner eine im physikalischen Institute der Universität Graz ausgeführte Experimentaluntersuchung von Herrn Carl Laske: „Messungen über das Mitschwingen."

Herr Prof. Boltzmann schliesst hieran eine vorläufige Anzeige, dass er die in seiner Abhandlung „zur Theorie der Gasreibung" mit $\varphi(v^2)$ bezeichnete Function für sehr grosse und sehr kleine Argumente bestimmt hat.

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker übersendet eine für den Anzeiger bestimmte Mittheilung: „Über Zellen und Zwischensubstanzen".

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Tangentenconstruction für die Berührungslinie zwischen einer windschiefen Fläche und ihrer Leitfläche", von Herrn Prof. Heinrich Drasch an der Realschule in Steyr.
2. „Über Reflexe von Punkten auf Kreisen oder die Umkehrung des Normalenproblems", von Herrn Ferdinand Röllner, Realschullehrer in Znaim.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über das vollständige Viereck“, von Herrn Dr. Eduard Mahler in Wien.
2. „Die psychische Thätigkeit der Rinde des Gehirns vom physiologischen Standpunkte betrachtet“, von Herrn Dr. Leop. Schneeder in Krakau.
3. „Project eines lenkbaren Luftballons“, von Herrn Wilhelm Bosse in Wien.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. J. Herzig ausgeführte Arbeit: „Über Mesitylendisulfosäure.“

Der Secretär überreicht zwei im physikalischen Institute der Wiener Universität ausgeführte Untersuchungen:

I. „Über einige Eigenschaften des Capillar-Elektrometers“, von Herrn Dr. J. v. Hepperger.

II. „Über die Absorption der Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure unserer Atmosphäre“, von Herrn Dr. Ernst Lecher.

Herr Wilhelm Binder, Professor an der n.-ö. Landes-Oberreal- und Maschinenschule in Wiener Neustadt, überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Das Pothenot'sche Problem der vier Punkte, direct und linear gelöst im Sinne der neueren Geometrie“.

Zugleich wird von dem Verfasser dieser Abhandlung das über denselben Gegenstand in der Classensitzung am 7. October l. J. zur Wahrung seiner Priorität vorgelegte versiegelte Schreiben zurückgezogen.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVIII. Jahrg, Nr. 30 u. 31. Wien, 1880; 4°.

Archiv für Mathematik und Physik. LXV. Theil, 3. Heft, Leipzig, 1880; 8°.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. III° Période. Tome IV. Nrs. 8 & 9. 15 Août & 15 Septembre 1880. Genève, Lausanne, Paris, 1880; 8°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang IV. Nr. 43, 44 & 45. Cöthen, 1880; 4°.

Clausius, R.: Über die Anwendung des elektrodynamischen Potentials zur Bestimmung der ponderomotorischen und elektromotorischen Kräfte. 1880; 8°.

Commission de la Carte géologique de la Belgique: Texte explicatif du Levé géologique de la Planchette de Putte, de Lierre et de Heyst-op-den Berg. Bruxelles, 1880; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome XCI, Nrs. 15 & 16. Paris, 1880; 8°.

Drozda, Jos. V. Dr.: Neuropathologische Beiträge. Wien, 1880; 8°. — Beitrag zur Kenntniss der sogenannten Linkshirnigkeit der meisten Menschen. Wien, 1880; 8°.

Elektrotechnischer Verein: Zeitschrift. I. Jahrgang 1880. Heft 10, October. Berlin; 4°.

Genootschap, Bataviasch van Kunsten en Wetenschappen: Tijdschrift voor indische Taal-, Land- en Volkenkunde. Deel XXV. Aflevering 4, 5 & 6. Batavia 's Hage, 1879; 8°. — Deel XVI. Aflevering 1. Batavia 's Hage, 1880; 8°.

— — Notulen van de Algemeene en Bestuursvergaderingen. Deel XVII. — 1879, Nr. 2—4. Batavia, 1879—80; 8°. — Register op de Notulen der Vergaderingen over de Jaren 1867 t/m 1878. Batavia, 1879; 8°.

— — Verhandelingen. Deel XXXIX. 2e Stuk. Batavia 's Hage, 1880; 4°. — Deel XLI. 1e Stuk. Batavia 's Hage, 1880; 4°.

Gesellschaft, deutsche chemische, zu Berlin: Berichte. XIII. Jahrgang. Nr. 15. Berlin, 1880; 8°.

— Oberlausitzische der Wissenschaften: Neues Lausitzisches Magazin. LVI. Band, 1. Heft. Görlitz, 1880; 8°.

— physikalische, zu Berlin: Die Fortschritte der Physik im Jahre 1875. XXXI. Jahrgang. I. u. II. Abtheilung. Berlin, 1879/80; 8°.

Hamburg, Stadtbibliothek: Schriften der wissenschaftlichen Anstalten pro 1877—80. 109 Stücke; 4°.

Istituto veneto di scienze, lettere ed arti: Atti. Tomo IV, serie 5a. Dispensa 10a. Venezia, 1877—78; 8°. — Tomo V, seria 5a. Dispensa 1a—10a. Venezia, 1878—79; 8°. — Tomo VI, seria 5a. Dispensa 1a—9a. Venezia, 1879—80; 8°.

— — Memorie. Vol. XX, parte 2° et 3°. Venezia, 1878—79, 4°. — Vol. XXI, parte 1°. 1880. Venezia; 4°.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften für 1878. 3. Heft. Giessen, 1880; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthes' geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. XXVI. Band, 1880. X. Gotha; 4°. — Ergänzungsheft Nr. 63. Gotha, 1880; 4°.

Musée royal d'histoire naturelle de Belgique: Annales. Série paléontologique. Tome IV, 2e partie et Atlas. Bruxelles, 1880; fol. Tome V, 2e partie et Atlas. Bruxelles, 1880; fol.

Nature. Vol. XXII. Nrs. 573 et 574. London, 1880; 4°.

Netoliczka, Eugen Dr.: Untersuchungen über Farbenblindheit und Kurzsichtigkeit. Graz, 1879; 8°.

Observatorium, astrophysikalisches zu Potsdam. Publicationen. I. Band. Potsdam, 1879; 4°.

Société Linnéenne du Nord de la France: Bulletin mensuel. VIII. Année. Tome IV. Nrs. 82—87. Amiens, 1879; 8°.

— entomologique de France: Annales. 4e série. Tome X. Partie supplémentaire. (4e Cahier) Paris, 1875; 8°. — Tome VII. 5e série, 1r—4e trimestre 1877. Paris, 1877—78; 8°. — Tome VIII, 5e série 1878. 1r—4e trimestre. Paris; 8°. — Tome IX, 5e série 1879. 1r—4e trimestre. Paris, 1879—1880; 8°.

— zoologique de France: Bulletin. 1re—4e Année. Ir—IIr Volumes. Paris, 1876—77; 8°. — Pour l'année 1878. IIIe Année, 1re—6e partie. Paris, 1878—79; 8°. — IVe Année pour l'année 1879. 1re—6e partie. Paris, 1879—80; 8°.

Society, the royal astronomical: Memoirs. Vol. XLI. 1879. London, 1879; 8°.

— the royal microscopical: Journal. Vol. III. Nr. 5. October, 1880. London; 8°.

— the zoological of London: Transactions. Vol. XI. part 2. London, 1880; 4°.

— — Proceedings of the scientific meetings for the year 1880. Part 2. March and April. London; 8°.

Troost, B.: Fortsetzung zur weiteren Begründung der Lichtäther-Hypothese. Dritte Schrift. Aachen, 1880; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 43 und 44. Wien, 1880; 4°.

Über Mesitylendisulfosäure.

Von dem w. M. **L. Barth** und **J. Herzig.**

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.) (L.)

Durch Erwärmen von Mesitylen mit englischer Schwefelsäure auf 30—40° war die schon lange bekannte Monosulfosäure dieses Kohlenwasserstoffs erhalten worden. In der Literatur findet man die Angabe, dass beim stärkeren Erhitzen des Gemisches beider Substanzen vollkommene Verkohlung eintrete.

Gleichwohl haben wir es unternommen, die von Senhofer und dem Einen von uns schon vielfach mit gutem Erfolge angewendete Methode auch hier zur Darstellung höherer Sulfosäuren des Mesitylens in Anwendung zu bringen, weil man von diesen ausgehend vielleicht zu interessanten Derivaten gelangen konnte. In der That überzeugten wir uns durch Vorversuche sehr bald, dass die genannte nur etwas modificirte Methode auch in diesem Falle zu dem gewünschten Resultate führt. Man erhält so eine neue Sulfosäure, deren Darstellung, Eigenschaften und Reactionen wir im Folgenden beschreiben wollen.

Operirt man in gewöhnlicher Weise in zugeschmolzenen Röhren mit Schwefelsäure- und Phosphorsäureanhydrid, so tritt beim Erhitzen auf 100° Verkohlung ein. Dies ist nicht in gleichem Masse der Fall, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäureanhydrid auf das Gemisch von Mesitylen mit Nordhäuser Schwefelsäure einwirken lässt, aber die Reaction ist immerhin noch zu stürmisch, das Gemisch erhitzt sich sehr bedeutend und entwickelt sehr viel schwefelige Säure, welche bei ihrem Entweichen mechanisch Kohlentheilchen in Form einer dicken Rauchwolke mitreisst. Die dabei entstehende Säure ist eine Disulfosäure des Mesitylens, die wir uns aber auf folgendem Wege besser und bequemer haben darstellen können.

1 Theil Mesitylen wird in 10 Theilen rauchender Schwefelsäure aufgelöst, auf 30—40° durch 2—3 Tage erwärmt und dem Gemische successive in gleichmässigen Intervallen von ungefähr 10 Stunden 3—4 Theile Phosphorsäureanhydrid hinzugefügt. Es ist dies keine müssige Vorsicht, da sonst sehr oft partielle und manchmal sogar vollkommene Verkohlung eintritt. Dasselbe ist der Fall, wenn man bei einer wesentlich höheren Temperatur arbeitet, und in der That haben wir bei einer Temperatur von 100° schon vollkommene Verkohlung beobachten können. Ist die Operation beendet, so giesst man die Masse ins Wasser, in welchem sie sich vollständig auflöst, kocht die wässerige Lösung zur Entfernung der schwefeligen Säure einige Zeit, sättigt dann mit kohlensaurem Blei und filtrirt vom schwefel- und kohlensauren Blei. Man erhält so im Filtrat ein lösliches Bleisalz, welches durch Abdampfen der Lösung zur Trockene in fester Form gewonnen wird. Dasselbe wird mit Alkohol ausgezogen, in welchem es nicht löslich ist, um es von dem etwa vorhandenen Bleisalz der Monosulfosäure zu trennen, welches nach Hofmann[1] in Alkohol löslich ist. Bei gut geleiteten Versuchen kann man die Behandlung mit Alkohol ganz unterlassen, da sich dann keine oder wenigstens nur verschwindend kleine Spuren von Monosulfosäure gebildet haben.

Das Bleisalz wird in Wasser gelöst, dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat so lange eingedampft, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist. Sodann wird dasselbe mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht.

Die so erhaltene Masse wird in der Wärme in 80—90 procentigen Alkohol gelöst, wobei beim Erkalten das Kaliumsalz in sehr schönen Nadeln auskrystallisirt. Diese Alkoholbehandlung ist absolut nothwendig, weil nur so die Substanz analysenrein zu erhalten ist. Wie die Analyse bewies, lag das Kaliumsalz der Mesitylendisulfosäure vor. Bei 120—125° getrocknet, zeigte es folgende Zusammensetzung:

I. 0·2992 Grm. Substanz lieferten 0·1457 Grm. Schwefelsaures Kalium.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. LXXI. 134.

II. 0·4222 Grm. Substanz lieferten 0·2063 schwefelsaures Kalium.

III. 0·2847 Grm. Substanz lieferten 0·3175 Grm. Kohlensäure und 0·0806 Grm. Wasser.

IV. 0·5030 Grm. Substanz lieferten 0·6769 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (KSO_3)_2 \end{cases}$
	I	II	III	IV	
K	21·82	21·82	—	—	21·91
C	—	—	30·41	—	30·34
H	—	—	3·14	—	2·81
S	—	—	—	18·48	17·97

Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser, wie folgende Bestimmungen beweisen:

I. 0·3298 Grm. Substanz verloren bei 125° 0·0306 Grm. Wasser
II. 0·3155 „ „ „ „ 125° 0·0292 „ „

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H \begin{cases} (CH_3)_3 \\ (KSO_3)_2 \end{cases} + 2H_2O$
	I	II	
H_2O	9·27	9·25	9·18

Um aus dem Kaliumsalze Salze der Säure mit anderen Basen, respective die freie Säure selbst darzustellen, mussten wir einen Umweg wählen, da das Kaliumsalz weder mit Bleizucker, noch mit Bleiessig einen Niederschlag liefert.[1] Es wurde daher unter Zusatz von sehr wenig überschüssiger Schwefelsäure bis zur Syrupconsistenz eingedampft und die Masse mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug wurde dann nach dem Verjagen des Alkohols mit reinem Bleicarbonat behandelt und das so erhaltene lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom

[1] Die aus dem ursprünglichen Bleisalze abgeschiedene Säure gibt auch mit anderen Basen keine ganz reinen Salze, wesshalb für die Darstellung der letzteren das reine Kaliumsalz als Ausgangsmateriale gewählt werden musste.

Schwefelblei wird zur Gewinnung der freien Säure bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann über Schwefelsäure gestellt. Die freie Säure krystallisirt in Nadeln, die sich an der Luft etwas röthen und ausserdem sehr leicht zerfliesslich sind. Es wurde daher von der Analyse derselben abgesehen und ihre Lösung direct zur Darstellung einiger Salze verwendet, die wir hiemit beschreiben wollen.

Natriumsalz. Wurde durch genaues Neutralisiren der freien Säure mit reinem kohlensauren Natrium erhalten und krystallisirt beim Concentriren in weissen, nicht glänzenden Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·4777 Grm. Substanz gaben 0·2122 Grm. schwefelsaures Natrium.

II. 0·2859 Grm. Substanz gaben 0·3463 Grm. Kohlensäure und 0·0856 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\(NaSO_3)_2\end{cases}$
Na	14·39	—	14·19
C	—	33·03	33·34
H	—	3·32	3·08

Eine Krystallwasserbestimmung zeigt, dass es mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirt.

0·3114 Grm. Substanz verloren bei 100° 0·0241 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\(NaSO_3)_2\end{cases} + 1^1/_2H_2O$
H_2O	7·73	7·69

Kupfersalz. Wurde durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kupfer erhalten. Es krystallisirt sehr schlecht und zwar erst, wenn man die Lösung bis zum Syrup über Schwefelsäure stehen lässt, wobei das Ganze zu einem aus weisslich grünen Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrt. Zugleich zeigen die oberen Partien ein verwittertes Aussehen, so dass von der

Krystallwasserbestimmung abgesehen werden musste. Die über Schwefelsäure bis zur Constanz getrocknete Verbindung enthält kein Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·8240 Grm. Substanz gaben 0·1957 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\(cuSO_3)_2\end{cases}$
Cu......	18·95	19·15

Bei 120—130° zersetzt sich das Salz unter Schwärzung.

Baryumsalz. Aus der freien Säure mit kohlensaurem Baryum erhalten, krystallisirt es aus der wässerigen Lösung in kleinen zugespitzten Nadeln, welche 3 Mol. Wasser enthalten. Das Salz zersetzt sich schon gegen 115° unter Bräunung. Die Analyse der bei 105° getrockneten Verbindung ergab folgendes Resultat:

0·7015 Grm. Substanz lieferten 0·3905 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H\begin{cases}(CH_3)_3\\(baSO_3)_2\end{cases}$
Ba.....	32·72	33·01

Wie bereits erwähnt, deutete die Wasserbestimmung auf einen Gehalt von 3 Mol. Krystallwasser.

0·7897 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0882 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H\begin{cases}(HH_3)_3\\(baSO_3)_2\end{cases}+3H_2$
H_2O.....	11·16	11·51

In der Hoffnung zu neuen Derivaten zu gelangen, haben wir eine Reihe von Reactionen mit der eben beschriebenen Disulfosäure ausgeführt; allein unsere Erwartungen wurden in Folge des eigenthümlichen Verhaltens derselben nicht bestätigt. Gleichwohl

beschreiben wir einige dieser Versuche, weil der Verlauf derselben nicht ohne Interesse ist.

Verhalten gegen schmelzendes Kali.

Trägt man 1 Theil mesitylendisulfosaures Kalium langsam in die 4—5fache Menge schmelzenden Ätzkalis ein, so schwimmen die entwässerten Nadeln desselben anfangs obenauf und lösen sich erst allmälig zu einer homogenen Masse. Ist die Temperatur auf 250° gestiegen, so beginnt eine ziemlich lebhafte Gasentwicklung, während die Schmelze sich zugleich etwas bräunt. Bei dieser Temperatur wird sie dann so lange erhalten, bis die Gasentwicklung beinahe aufgehört hat.

Säuert man dann nach dem Erkalten an, so scheidet sich sofort ein in Wasser unlöslicher Körper aus, der, wie wir hier gleich bemerken wollen, mit der von Fittig[1] aus der Monosulfosäure erhaltenen Oxymesitylensäure identisch ist.

Es muss noch besonders hervorgehoben werden, dass die Reaction quantitativ vor sich geht und dass sich dabei keine wahrnehmbare Menge des Xylenols bildet; daher man sofort ohne Anwendung von Trennungsmethoden fast ganz reine Oxymesitylensäure erhält.

Die angesäuerte Flüssigkeit wurde sammt den ausgeschiedenen Krystallen mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verjagt und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten fiel fast die ganze gelöste Substanz wieder aus.

Sie zeigte schon jetzt die Krystallform und alle Eigenschaften der Oxymesitylensäure. Mit Eisenchlorid gab sie eine prachtvolle, sehr haltbare blaue Färbung, ihr Schmelzpunkt lag bei 175° (uncorr.).

Dass die Verbindung die Zusammensetzung der Oxymesitylensäure habe, bewies die Elementaranalyse, die wir unternahmen, obwohl die Krystalle noch nicht ganz weiss waren.

0·2079 Grm. Substanz gaben 0·4939 Grm. Kohlensäure und 0·1086 Grm. Wasser.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CL. 334.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\COOH\\OH\end{cases}$
C	64·79	65·06
H	5·80	6·02

Zur weiteren Reinigung haben wir dieselbe mit Wasserdampf destillirt. Die übergehende Säure zeigte ein schneeweisses Aussehen und genau die Eigenschaften, welche Fittig für seine Oxymesitylensäure angibt.

Die Analyse des aus der weissen gereinigten Säure dargestellten Baryumsalzes ergab folgendes Resultat.

0·3678 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1825 Grm. schwefelsaures Baryum.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\COOba\\OH\end{cases}$
Ba	29·17	29·34

Die Wasserbestimmung deutet auf einen Gehalt von 6 Mol. Krystallwasser hin.

0·4508 Gr. Substanz verloren bei 100° 0·0830 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_9O_3)_2Ba+6H_2O$
H_2O	18·41	18·78

Fittig[1] gibt für dieses Salz einen Gehalt von nur 5 Mol. an, und es lag daher die Vermuthung nahe, dass wir es mit einer noch feuchten Verbindung zu thun hatten. Wir haben daher in einer anderen Portion des Baryumsalzes, welche noch weitere 48 Stunden an der Luft gelegen war, eine directe Baryumbestimmung vorgenommen, ohne dass sich das Resultat in Bezug auf den Wassergehalt geändert hätte.

0·1980 Grm. Substanz gaben 0·0795 Grm. schwefelsaures Baryum.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CL. 335.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$(C_9H_9O_3)_2Ba+6H_2O$	$(C_9H_9O_3)_2Ba+5H_2O$
Ba	23·60	23·82	24·59

Da nun die Identität der Säure mit der Fittig'schen Oxymesitylensäure feststeht, so bleibt nur die Annahme übrig, dass das Barynmsalz derselben auch mit 6 Mol. Wasser krystallisiren kann. In der That will es uns scheinen, als ob die Form unseres Salzes nicht ganz mit der Beschreibung von Fittig übereinstimmen würde. Er spricht von harten Blättern, während wir weiche, seideglänzende Blättchen erhielten.

Es lag nahe, zu versuchen, ob man nicht durch gelindere Behandlung mit Kali doch vielleicht zu Zwischenproducten gelangen könnte. Dies erwies sich als unmöglich, da eine wenn auch noch so concentrirte Lösung von Kali in Wasser oder Alkohol, selbst im zugeschmolzenen Rohr nicht einwirkt. Versucht man es mit wässerigem Kali im Silbertiegel, so dass die Lösung durch Verkochen immer concentrirter wird, so zeigt sich das am auffallendsten, indem bis zu einer gewissen Concentration beim Ansäuern gar keine schwefelige Säure auftritt. In demselben Momente aber, in welchem sich die schwefelige Säure nachweisen lässt, kann man aber sofort auch die Bildung der Oxymesitylensäure constatiren.

Verhalten gegen schmelzendes Natron.

Die Erscheinungen sind am Anfang dieselben, wie bei dem Versuche mit Kali, und aus den der Schmelze entnommenen Proben fällt beim Ansäuern Oxymesitylensäure aus. Schmilzt man aber weiter und geht mit der Temperatur etwas höher, so schwärzt sich das ganze Gemisch und es scheiden sich beim Ansäuern kohlige Massen ab, während in der wässerigen Lösung gar keine organische Substanz enthalten ist.

Destillation mit Cyankalium.

Erhitzt man ein Gemisch von Disulfosalz mit Cyankalium in bekannter Weise, so erhält man als Hauptproduct ein stickstofffreies Öl, das sich im Wesentlichen als unreines Mesitylen erwies, und daneben sehr wenig einer in Nadeln krystallisirenden

Substanz, die mit Kali gekocht, Ammoniak entwickelt, also das gesuchte Cyanid sein konnte, deren Menge aber so gering ist, dass an die Darstellung nur halbwegs zur Untersuchung genügender Quantitäten nicht zu denken war. Bei dieser Operation tritt auch der Geruch nach Blausäure sehr bemerkbar auf. Ersetzt man das Cyankalium durch Cyankupfer, so destillirt fast gar keine Flüssigkeit, es entwickeln sich grosse Mengen von Blausäure, Cyangas und schwefeliger Säure und der Retortenhals überkleidet sich mit einer sehr dünnen Schichte einer braunen schmierigen Substanz. Aus letzterer lassen sich durch Sublimation wieder die eben erwähnten, mit Ätzkali Ammoniak entwickelnden Nadeln erhalten, allein auch in diesem Falle ist die Ausbeute daran eine verschwindend kleine.

Schmelzen mit ameisensaurem Natrium.

Auch diese Operation lieferte quantitativ ein gleich ungünstiges Resultat, wie die vorher beschriebenen. Es bildet sich zwar, neben vielen schmierigen Producten, eine Substanz, die sich unzweifelhaft als Säure charakterisirt, aber in Mengen, die ein weiteres Studium in Anbetracht des kostspieligen Materials nicht zuliessen. So erhielten wir beispielsweise aus 10 Grm. Sulfosalz nur 0·14 Grm. eines noch sehr braungefärbten unreinen Barytsalzes der entstandenen Säure.

Trockene Destillation.

Aus dem quantitativ so schlechten Ergebnisse der Destillation mit Cyankalium, sowie aus dem Umstande, dass der dabei auftretende relativ bedeutendere flüssige Antheil, wie bereits erwähnt, die Eigenschaften des Mesitylens zeigt, glaubten wir schliessen zu dürfen, dass das Kaliumsalz, bevor noch das Cyankalium zur Einwirkung gelangt, durch die höhere Temperatur zersetzt und Mesitylen regenerirt wird. Dies ist in der That das Resultat des zur Erhärtung dieser Ansicht angestellten Versuches, und zwar geht diese Regeneration fast quantitativ vor sich. Nur am Ende der Reaction scheinen sich auch noch Spuren eines festen Productes zu bilden. Das Destillat zeigt sofort ohne jede Reinigung den Siedepunkt 159°—161 (uncorr.) und besitzt nach dem Schütteln mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd, wodurch die

schwefelige Säure entfernt wird, den Geruch des Mesitylens. Ganz absolut rein konnten wir dasselbe nicht erhalten, da die Spuren eines, wahrscheinlich schwefelhaltigen, Körpers sich nur äusserst schwer aus der Flüssigkeit entfernen lassen. Die Verbrennung des zweimal destillirten Productes ergab $C = 89 \cdot 52^{0}/_{0}$; $H = 9 \cdot 77^{0}/_{0}$, während die theoretisch für das Mesitylen berechneten Zahlen $C = 90 \cdot 00^{0}/_{0}$; $H = 10 \cdot 00^{0}/_{0}$ sind.

Einwirkung von Brom.

Tröpfelt man zu einer verdünnten Lösung des Kaliumsalzes Brom oder Bromwasser hinzu, so beginnt sofort die Ausscheidung eines festen voluminösen Niederschlages, der, so lange noch kein überschüssiges Brom in der Lösung enthalten ist, sich noch immer vermehrt. Die nähere Untersuchung dieses Niederschlages hat gezeigt, dass derselbe aus Dibrommesitylen besteht, welchem nur sehr wenig des dreifach gebromten Productes beigemengt ist.

Die Ergebnisse der Kali- und Natronschmelze konnten auf den Gedanken führen, dass man es hier mit einer theils im Kern, theils in der Seitenkette substituirten Verbindung zu thun habe; allein, mit Rücksicht auf die trockene Destillation und ganz besonders auf die glatte und fast quantitative Entstehung des Dibromproductes glauben wir mit vollem Recht für beide Sulfogruppen den Platz im Kern beanspruchen zu dürfen.

Zum Schlusse müssen wir noch ausdrücklich bemerken, dass wir unter keinen Umständen zu einer Trisulfosäure gelangen konnten, so oft und so vorsichtig die betreffenden Versuche auch angestellt wurden, und so vielfach die Modificationen waren, die wir in Anwendung brachten. Es ist dies desshalb auffallend, weil man beim symmetrischen Trimethylbenzol die Bildung einer symmetrischen Trisulfosäure wenigstens annähernd mit derselben Leichtigkeit erwarten sollte wie z. B. die des Tribromproductes. Es scheint fast, als ob das Vorhandensein von kohlenstoffhaltigen Seitenketten im Benzol überhaupt die Einführung der Sulfogruppen schwieriger gestalte, wie denn auch unter ganz ähnlichen Bedingungen, unter denen wir gearbeitet haben, Senhofer zwar zu einer Benzol- und Phenoltrisulfosäure, aber beim Toluol ebenfalls

nur zu einer Disulfosäure gelangen konnte. Weitere Versuche mit anderen Homologen des Benzols sollen gelegentlich zur Aufklärung in dieser Richtung angestellt werden. Wir erwähnen endlich noch, dass wir auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Tribrommesitylen zu studiren begonnen haben und, angeregt durch den Verlauf der trockenen Destillation des disulfosauren Kaliums, auch Mesitylen für sich über erhitzten Bimsstein destillirt haben, bei welch' letzterer Reaction, wie es scheint, hochsiedende Condensationsproducte entstehen.

Zur Theorie der sogenannten elektrischen Ausdehnung oder Elektrostriction I.

Von dem c. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

(Mit 1 Holzschnitt.)

In neuerer Zeit ist die Frage über die Erklärung der Volumvergrösserung aufgeworfen worden, welche Thermometerkugeln erfahren, wenn ihre Innen- und Aussenfläche nach Art einer Leydenerflasche entgegengesetzt geladen wird. Um einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern, will ich im Folgenden diese Volumvergrösserung unter der Voraussetzung berechnen, dass dabei keine anderen Kräfte thätig sind, als die gewöhnlichen elektrischen Fernwirkungen und die Elasticität des Glases.[1]

I. Theorie des Kugelcondensators.

Seien zwei leitende concentrische Kugelschalen von den Radien a und b gegeben ($a<b$). Fig. 1 gibt einen Centralschnitt. Die erstere sei mit dem Potentiale p positiv geladen, die letztere zur Erde abgeleitet. Der Zwischenraum mit einem Dielektricum erfüllt. Dann tritt[2] auf der ganzen ersten Fläche die Elektricitätsmenge $+e$, auf der ganzen letztern $-e$ auf.

Das elektrische Moment des Dielektricums kann man sich dadurch ersetzt denken, dass man dasselbe in $\frac{b-a}{\delta}$ concentrische Kugelschalen von der sehr kleinen Dicke δ zerlegt denkt, deren jede an ihrer ganzen Innenfläche mit $-\varepsilon$, an der Aussenfläche mit $+\varepsilon$ geladen ist. Sei k das durch die elektrisirende Kraft Eins in der Volumeinheit erzeugte elektrische Moment,

[1] Auf eine interessante Abhandlung Kortewegs über denselben Gegenstand werde ich später ausführlich zurückkommen.

[2] Wüllner, IV, 3. Auflage, pag. 255; Gordon, Vol. I, pag. 135.

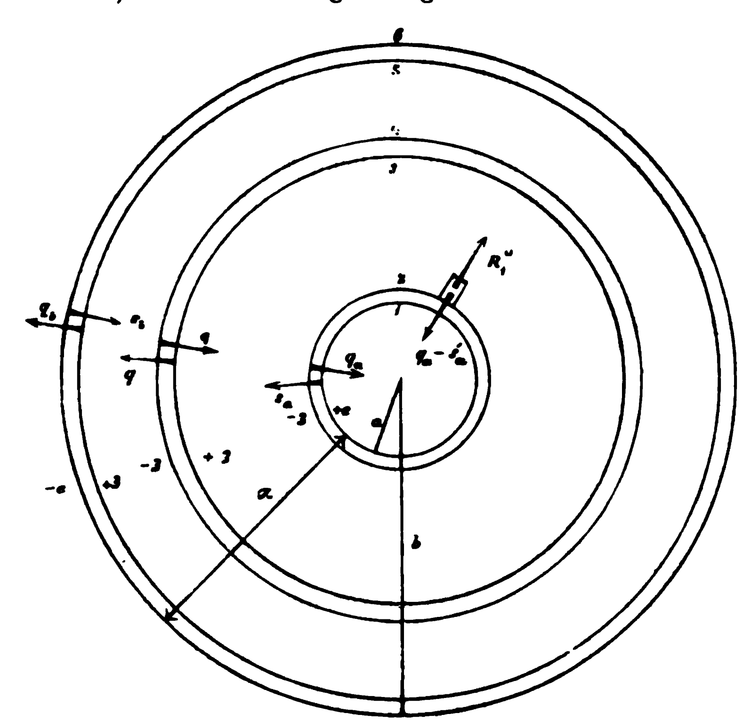
so ist

$$\varepsilon = \frac{4\pi k e}{1+4\pi k}, \quad e-\varepsilon = \frac{e}{1+4\pi k} \tag{1}$$

$$p = \frac{e}{1+4\pi k} \cdot \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b}\right) \tag{2}$$

Die ponderomotorischen Kräfte dieser Elektricitätsmengen auf die Massentheilchen des Dielektricums, welches wir jetzt als fest und elastisch voraussetzen, ergeben sich wie folgt:

Wir bezeichnen die innere leitende Kugelfläche als die Fläche 1, die innere Begrenzungsfläche des Dielektricums



als Fläche 2, die Aussenfläche irgend einer der früher besprochenen concentrischen Kugelschalen als Fläche 3, die Innenfläche der auf sie nach aussen zu folgenden Kugelschale als Fläche 4, die äussere Begrenzungsfläche des Dielektricums als Fläche 5, und endlich die äussere leitende Kugelfläche als Fläche 6.

Diese Flächen sind der Reihe nach geladen mit

$$+e, \quad -\varepsilon, \quad +\varepsilon, \quad -\varepsilon, \quad +\varepsilon, \quad -e.$$

Ein Elektricitätstheilchen der Fläche 1 ist bezüglich aller andern ein inneres, erfährt also nur von den übrigen Elektricitätstheilchen σ der Fläche 1 eine Wirkung; dieselbe ist unbestimmt, da σ gerade auf der wirkenden Fläche liegt, sie wäre $\sigma \frac{e}{a^2}$, wenn es nach aussen, Null, wenn es bereits innen läge; das Mittel ist $\frac{\sigma e}{2a^2}$. Um nun die Kraft s_a zu finden, die auf die Flächeneinheit der Fläche 1 nach aussen wirkt, bedenke man, dass diese Flächeneinheit die Elektricitätsmenge $\frac{e}{4\pi a^2}$ enthält, und dass sie keine mathematische Fläche, sondern eine Kugelschale von sehr kleiner Dicke sein wird, auf der ein Elektricitätstheilchen aussen, eines in der Mitte, eines ganz innen etc. liegt.

Man muss also in dem oben gefundenen Mittelwerth $\frac{\sigma e}{2a^2}$ setzen $\sigma = \frac{e}{4\pi a^2}$ und erhält

$$s_a = \frac{e^2}{8\pi a^4}. \tag{3}$$

Auf der Flächeneinheit der Fläche 2 liegt die Elektricitätsmenge $\frac{-\varepsilon}{4\pi a^2}$. Durch dieselben Betrachtungen, die wir soeben anstellten, findet man, dass sie von der gesammten Elektricität der Fläche 2 mit der Kraft $\frac{\varepsilon^2}{8\pi a^4}$ nach aussen, von der Elektricität der Fläche 1 aber mit der Kraft $\frac{e\varepsilon}{4\pi a^4}$ nach innen gezogen wird.

Sie wird also im Ganzen mit der Kraft

$$q^a = \frac{\varepsilon(2e-\varepsilon)}{8\pi a^4} = \frac{k(1+2\pi k)e^2}{(1+4\pi k)^2 a^4} = \frac{\varkappa e^2}{8\pi a^4} \tag{4}$$

nach innen gezogen.

Hiebei ist

$$\varkappa = \frac{8\pi k(1+2\pi k)}{(1+4\pi k)^2} = 1 - \frac{1}{D^2} \tag{5}$$

wenn $D = 1 + 4\pi k$ die Dielektricitätsconstante ist.

Auf die Elektricität der Flächeneinheit der Fläche 3 wirkt die Gesammtelektricität der Fläche 3 mit der Kraft $\frac{\varepsilon^2}{8\pi r^4}$ nach aussen, die der Fläche 2 mit $\frac{\varepsilon^2}{4\pi r^4}$ nach innen, die der Fläche 1 mit $\frac{e\varepsilon}{4\pi r^4}$ nach aussen. Die Wirkungen aller übrigen dielektrischen Schichten heben sich auf.

Darauf wirkt also nach aussen die Gesammtkraft

$$q = \frac{\varepsilon(2e-\varepsilon)}{8\pi r^4} = \frac{\varkappa e^2}{8\pi r^4}. \tag{6}$$

Dabei ist r der Radius der Fläche 3. Ebenso gross ist bei gleichem Radius die Gesammtkraft, welche auf die Einheit der Fläche 4 nach innen wirkt, da sich auf dieselbe die Wirkungen der Flächen 2 und 3 und ebenso aller dazwischen liegenden dielektrischen Schichten aufheben. 1 übt $\frac{e\varepsilon}{4\pi r^4}$ nach innen, 4 aber $\frac{\varepsilon^2}{8\pi r^4}$ nach aussen. q_b, die Kraft auf die Flächeneinheit der Fläche 5, erhält man, indem man in 6) setzt $r = b$.

Es ist also

$$q_b = \frac{\varkappa e^2}{8\pi b^4}. \tag{7}$$

Endlich heben sich die Wirkungen aller dielektrischen Schichten auf die Flächeneinheit der Fläche 6 auf, während darauf 6 selbst mit der Kraft $\frac{e^2}{8\pi b^4}$ nach aussen, 1 mit $\frac{e^2}{4\pi b^4}$ nach innen wirkt.

Es bleibt also darauf nach innen

$$s_b = \frac{e^2}{8\pi b^4}. \tag{8}$$

Denken wir uns daher die beiden leitenden Flächen selbst ohne Festigkeit, aber fest mit dem dielektrischen Körper verbunden, so wirkt vermöge der vorhandenen Elektricitäten und dielektrischen Polarisation auf das Flächenelement $d\omega_1$ der inneren Begrenzungsfläche (Fläche 1 und 2) die Kraft

$$(q_a - s_a)\, d\omega_1 = -\frac{e^2(1-\varkappa)}{8\pi a^4}\, d\omega_1 ,$$

auf ein Flächenelement $d\omega_2$ der äusseren Begrenzungsfläche die Kraft

$$(q_b - s_b)\, d\omega_2 = -\frac{e^2(1-\varkappa)}{8\pi b^4}\, d\omega_2 ,$$

beide der Richtung der ins Innere des Körpers eindringenden Normalen entgegen, also erstere gegen das Kugelcentrum, letztere vom Kugelcentrum weg. Construiren wir im Innern des dielektrischen Körpers ein Flächenelement $d\omega_3$ parallel dem Kugelradius, so wirken darauf keine elektrischen Kräfte, ist es dagegen senkrecht auf dem Kugelradius in der Distanz r vom Centrum, so wirkt darauf die Kraft

$$q\, d\omega_3 = \frac{\varkappa e^2 d\omega_3}{8\pi a^4},$$

und zwar wirkt diese Kraft normal und auf die Elektricitätstheilchen, welche der gegen das Kugelcentrum gekehrten Seite anliegen, nach aussen, auf die Elektricitätstheilchen, welche der andern Fläche anliegen, gegen das Kugelcentrum zu. Die Deformation, welche der feste elastische, dielektrische Körper erfährt, kann keine andere sein, als dass jeder Punkt eine Verschiebung in der Richtung des Kugelradius erfährt. Zu den oben aufgezählten elektrischen Kräften kommen noch die durch jene Deformation geweckten elastischen Kräfte.

Wir erhalten also, wenn wir die Buchstaben Lamé's[1] anwenden, für das Innere des Körpers

---

[1] Lamé: Leçons sur la théorie de l'elasticité, 2ième édition, pag. 195.

$$R_1 = (\lambda + 2\mu)\frac{dU}{dr} + \frac{2\lambda U}{r} + \frac{\varkappa e^2}{8\pi r^4},$$

$$\Phi_2 = \Psi_3 = \lambda\frac{dU}{dr} + \frac{2(\lambda+\mu)U}{r}, \qquad 9)$$

$$\Phi_3 = \Psi_2 = \Psi_1 = R_3 = R_2 = \Phi_1 = 0.$$

Hiebei ist U eine Verschiebung vom Kugelcentrum weg. Die von der Elasticität stammende Kraft

$$(\lambda+2\mu)\frac{dU}{dr} + \frac{2\lambda U}{r}$$

ist eine Zugkraft, d. h. eine Anziehung der Moleküle zu beiden Seiten irgend eines Flächenelementes, und da auch die elektrische Kraft $\frac{\varkappa e^2}{8\pi r^4}$ die Moleküle zu beiden Seiten eines Flächenelementes gegen einander zieht, so ist es zum erstern Ausdruck zu addiren.

Um die Oberflächenbedingungen zu finden, denken wir uns einen unendlich kleinen Cylinder im Dielektricum construirt, dessen Basis $d\omega_1$ ein Flächenelement der Innenfläche des Dielektricums ist. Auf dieselbe wirkt daher die Kraft $(q_a - s_a)\,d\omega_1$ gegen das Kugelcentrum. Die Gegenfläche des Cylinders liegt schon im Innern des Dielektricums, wesshalb auf die im Innern des Cylinders ihr anliegenden Moleküle die Kraft $R_1^a\,d\omega_1$ wirkt.

Die Gleichsetzung beider Kräfte liefert $R_1^a = q_a - s_a$ oder

$$(\lambda+2\mu)\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=a} + 2\lambda\frac{U_a}{a} = -\frac{e^2}{8\pi a^4}. \qquad 10)$$

Ebenso findet man für Aussenfläche

$$(\lambda+2\mu)\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=b} + 2\lambda\frac{U_b}{b} = -\frac{e^2}{8\pi b^4}. \qquad 11)$$

Die Bedingung des Gleichgewichtes für das Innere ist

$$\frac{dR_1}{dr} + \frac{2R_1 - \Phi_2 - \Psi_3}{r} = 0,$$

also

$$\frac{d^2 U}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{dU}{dr}-\frac{2U}{r}=\frac{\varkappa e^2}{4\pi(\lambda+2\mu)r^5},$$

woraus folgt

$$U=mr+\frac{n}{r^2}+\frac{\varkappa e^2}{16\pi(\lambda+2\mu)r^3},$$

$$(\lambda+2\mu)\frac{dU}{dr}+\frac{2\lambda U}{r}=(3\lambda+2\mu)m-\frac{4\mu n}{r^3}-\frac{(\lambda+6\mu)\varkappa e^2}{16\pi(\lambda+2\mu)r^4}. \tag{12)}$$

Aus den Gleichungen 10) und 11) folgen für die Constanten m und n die Werthe

$$n=\frac{e^2}{32\pi\mu}\left[1-\frac{(\lambda+6\mu)\varkappa}{2(\lambda+2\mu)}\right]\frac{b^4-a^4}{ab(b^3-a^3)},$$

$$m=\frac{e^2}{8(3\lambda+2\mu)\pi}\left[1-\frac{(\lambda+6\mu)\varkappa}{2(\lambda+2\mu)}\right]\frac{b-a}{ab(b^3-a^3)}. \tag{13)}$$

Die Substitution dieser Werthe in die Gleichung 12) liefert U, wodurch die Deformation des Dielektricums vollständig bestimmt ist.

Ich will hier die Formeln nur für den Fall anschreiben, dass die Dicke α der dielektrischen Schichte sehr klein ist. Die Formel 12) zeigt sofort, dass dann $U_{r=a}$ nahe gleich $U_{r=b}$ ist, dass also das innere und äussere Volumen der Kugel nahezu dieselbe Vergrösserung erfahren, was Quincke durch Versuche bestätigt fand.

Setzen wir $b=a+\alpha$, so folgt

$$m=\frac{e^2}{24\pi(3\lambda+2\mu)a^4}\cdot\left[1-\frac{(\lambda+6\mu)\varkappa}{2(\lambda+2\mu)}\right],$$

$$n=\frac{e^2}{24\pi\mu a}\cdot\left[1-\frac{(\lambda+6\mu)\varkappa}{2(\lambda+2\mu)}\right],$$

$$U=\frac{e^2[2\lambda+2\mu-\varkappa(\lambda+2\mu)]}{16\pi a^3\mu(3\lambda+2\mu)}.$$

Nun ist aber in diesem Falle

$$p=\frac{e\alpha}{(1+4\pi k)a^2},$$

daher

$$U = \frac{a p^2 (1 + 4\pi k)^2 [2\lambda + 2\mu - \varkappa(\lambda + 2\mu)]}{16\pi\mu(3\lambda + 2\mu)\alpha^2}. \qquad 14)$$

Sei v das ursprüngliche Volum der Kugel, Δv der Zuwachs so ist

$$v = \frac{4\pi a^3}{3}, \quad \Delta v = 4\pi a^2 U,$$

also

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{3 p^2 (1 + 4\pi k)^2 [2\lambda + 2\mu - \varkappa(\lambda + 2\mu)]}{16\pi\mu(3\lambda + 2\mu)\alpha^2}. \qquad 15)$$

Es ist also $\frac{\Delta v}{v}$ unabhängig vom Kugelradius, direct proportional dem Quadrate des Potentials und verkehrt dem Quadrate der Dicke, welche Gesetze ebenfalls Quincke bestätigt fand. Aus der Formel 15) kann übrigens die elektrische Ausdehnung auch quantitativ berechnet werden, wenn p und e in absolutem mechanischen Masse bekannt sind, da aus der Gleichung

$$p = \frac{e\alpha}{a^2(1 + 4\pi k)},$$

die Grössen k und $\varkappa$ berechnet werden können; λ und μ können wenigstens angenähert aus dem Elasticitätscoëfficienten des dielektrischen Materials berechnet werden.

II. Theorie des Cylinder- und Plattencondensators.

Wir wollen jetzt annehmen, das Dielektricum habe die Gestalt eines geraden Kreiscylinders mit conaxialer Höhlung, von dem ein Querschnitt wieder in Fig. 1 dargestellt sei. Die als sehr gross vorausgesetzte Länge des Cylinders sei λ. Die Dimensionen der Figur seien dieselben wie früher. e und ε seien die Elektricitätsmengen, die auf den ganzen Umfang des Cylinders aber auf die Längeneinheit entfallen. Das Potential des Cylinders 1 (analoge Bezeichnung wie früher) auf einem Punkt im mittleren Querschnitte und in der Distanz r von der Axe ist dann, wenn derselbe im Innern liegt, $2e \log \frac{\lambda}{a}$, sonst $2e \log \frac{\lambda}{r}$, also sehr gross und ändert sich nur um endliches, wenn der Punkt nicht einem Endquerschnitte sehr nahe kommt. Die Kraft auf eine daselbst befindliche elektrische Masse Eins ist Null im Innern, $\frac{2e}{r}$ aussen.

Es ist also das Gesammtpotential der freien Elektricität und der dielektrischen Polarisation auf einen Punkt im Innern des Cylinders 1 gleich dem Potentiale aller Elektricitätsmengen der Figur gleich

$$p=2(e-\varepsilon)\left(\log\frac{\lambda}{a}-\log\frac{\lambda}{b}\right)=2(e-\varepsilon)\log\frac{b}{a}=\frac{2(e-\varepsilon)\alpha}{a}=\frac{2e\alpha}{a(1+4\pi k)}, \qquad 16)$$

wobei die letzte Gleichung gilt, wenn b um eine kleine Grösse α von a verschieden ist.

Die Gesammtkraft aller Elektricitäten auf die Elektricitätsmenge Eins zwischen Cylinder 2 und 5 ist

$$K=\frac{2(e-\varepsilon)}{r},$$

das dielektrische Moment der Volumeinheit daselbst aber ist $M=\frac{\varepsilon}{2\pi r}$; man findet also wegen $M=kK$,

$$\varepsilon=\frac{4\pi ke}{1+4\pi k}, \qquad e-\varepsilon=\frac{e}{1+4\pi k}. \qquad 17)$$

Bezeichnen wieder s und q die Kräfte, welche auf die die Flächeneinheit bedeckenden Elektricitätsmengen wirken, so ist jetzt

$$s_a=\frac{e^2}{2\pi a^2}, \quad s_b=\frac{e^2}{2\pi b^2}, \quad q=\frac{\varkappa e^2}{2\pi r^2}.$$

Die Summe der im Innern wirkenden elastischen und elektrischen Kräfte wollen wir wieder so bezeichnen, wie Lamé die elastischen Kräfte allein bezeichnet; dann ist (Lamé, pag. 179)

$$\begin{aligned}
R_1&=(\lambda+2\mu)\frac{dU}{dr}+\frac{\lambda U}{r}+\frac{\varkappa e^2}{2\pi r^2}+\lambda\frac{dW}{dz},\\
\Phi_2&=\lambda\frac{dU}{dr}+(\lambda+2\mu)\frac{U}{r}+\lambda\frac{dW}{dz},\\
Z_3&=\lambda\left(\frac{dU}{dr}+\frac{U}{r}\right)+(\lambda+2\mu)\frac{dW}{dz},\\
\Phi_3&=Z_2=Z_1=R_3=R_2=\Phi_1=0.
\end{aligned} \qquad 18)$$

Für das Innere erhalten wir

$$\frac{dR_1}{dr} + \frac{R_1 - \Phi_2}{r} = 0,$$

also

$$(\lambda + 2\mu)\left(\frac{d^2 U}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dU}{dr} - \frac{U}{r^2}\right) = \frac{\varkappa e^2}{2\pi r^3},$$

$$U = mr + \frac{1}{r}\left[n - \frac{\varkappa e^2 \log r}{4\pi(\lambda + 2\mu)}\right],$$

$$R_1 = 2(\lambda + \mu)m + \frac{2\mu}{r^2}\left[-n + \frac{\varkappa e^2 \log r}{4\pi(\lambda + 2\mu)}\right] + \frac{\varkappa e^2}{4\pi r^2} + \lambda c.$$

$\frac{dW}{dz}$ also die Verlängerung der Längeneinheit wurde hiebei mit c bezeichnet.

Denken wir uns wieder einen unendlich kleinen Cylinder aus dem Dielektricum herausgeschnitten, dessen Basis $d\omega$ in die Innenfläche des Hohlcylinders (Fläche 1 oder 2) fällt, dessen Gegenfläche sich aber schon im Innern des Dielektricums befindet, so wirkt auf die Basis die Kraft $(q_a - s_a)\,d\omega$ in der Richtung gegen die Axe des Cylinders, auf die Gegenfläche die Kraft $R_1^a\,d\omega$ in der entgegengesetzten Richtung.

Die Gleichsetzung beider Kräfte liefert

$$(\lambda + 2\mu)\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=a} + \frac{\lambda U_a}{a} + \frac{\varkappa e^2}{2\pi a^2} + \lambda c = \frac{\varkappa e^2}{2\pi a^2} - \frac{e^2}{2\pi a^2}$$

und ebenso findet man für die Aussenfläche

$$(\lambda + 2\mu)\left(\frac{dU}{dr}\right)_{b=r} + \frac{\lambda U_b}{b} + \lambda c = -\frac{e^2}{2\pi b^2}.$$

Es ist dabei wieder angenommen, dass die leitenden Belegungen für sich selbst keine Steifigkeit besitzen, aber fest mit dem dielektrischen Hohlcylinder verbunden sind.

Aus diesen beiden Gleichungen folgt

$$2(\lambda + \mu)m + \lambda c - \frac{2\mu}{a^2}\left[n - \frac{\varkappa e^2 \log a}{4\pi(\lambda + 2\mu)}\right] = \frac{\varkappa e^2}{4\pi a^2} - \frac{e^2}{2\pi a^2},$$

$$2(\lambda + \mu)m + \lambda c - \frac{2\mu}{b^2}\left[n - \frac{\varkappa e^2 \log b}{4\pi(\lambda + 2\mu)}\right] = \frac{\varkappa e^2}{4\pi b^2} - \frac{e^2}{2\pi b^2},$$

also wenn wieder $b = a + \alpha$ und α sehr klein ist

$$2\mu\left[n - \frac{\varkappa e^2 \log a}{4\pi(\lambda+2\mu)}\right] = \frac{e^2}{2\pi} - \frac{\varkappa e^2(\lambda+3\mu)}{4\pi(\lambda+2\mu)},$$

$$2(\lambda+\mu)m + c\lambda = -\frac{\varkappa e^2 \mu}{4\pi a^2(\lambda+2\mu)}.$$

Wenn auf Basis und Gegenfläche des Hohlcylinders keine Kraft wirkt, so kommt hiezu noch die Bedingung

$$Z_3 = \lambda\left[2m - \frac{\varkappa e^2}{4\pi(\lambda+2\mu)a^2}\right] + (\lambda+2\mu)c = 0,$$

wobei übrigens bemerkt werden muss, dass, während unsere Lösung des Hohlkugelproblems vollkommen exact war, diess hier nicht mehr der Fall ist; nicht bloss, weil wir die Wirkungen in der Nähe der Enden des Cylinders vernachlässigt haben, sondern auch, weil wir c als constant voraussetzten, was nicht strenge richtig ist. Sobald aber c von r abhängig ist, verschwinden auch Z_1 und R_3 nicht mehr.

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich

$$m = -c \cdot \frac{\lambda^2 + \lambda\mu + 2\mu^2}{2\lambda(\lambda+2\mu)},$$

$$c = \frac{\varkappa e^2 \lambda}{4\pi a^2(3\lambda+2\mu)\mu} = \frac{p^2 \varkappa\lambda(1+4\pi k)^2}{16\pi\mu(3\lambda+2\mu)\alpha^2}. \qquad 19)$$

Alle bisherigen Beobachter fanden für Glas $D = 1 + 4\pi k$ sehr gross (7 bis 10, wenn die Ladungszeit länger als $^1/_{10}$ Secunde war), was $\varkappa$ nahe gleich Eins liefern würde.

In diesem Falle würde aus Formel 15) und 19) folgen:

$$\frac{\Delta v}{v} = 3c, \qquad 20)$$

was ebenfalls Quincke experimentell bestätigt fand. Es scheint hienach wohl unzweifelhaft, dass Röntgen Recht hat, wenn er behauptet, aus der Unabhängigkeit des $\frac{\Delta v}{v}$ und c von a, sowie aus der angenäherten Richtigkeit der Gleichung 20) könne nicht geschlossen werden, dass die sogenannte elektrische Ausdehnung oder Elektrostriction aus den gewöhnlichen Gesetzen der elektrischen

Fernwirkung und Elasticität unerklärbar sei. Versuche, wobei alle Grössen in absolutem mechanischen Masse gemessen wären, sind jedenfalls sehr schwierig. Dazu wäre zudem erforderlich, dass das Dielektricum so wenig Leitungsfähigkeit, respective dielektrische Nachwirkung besässe, dass bei Entladung des Condensators wieder nahezu dieselbe Elektricitätsmenge abflösse, welche beim Laden zugeführt wurde sowie dass störende Einflüsse, wie Reibung, Capillarität, Erwärmung eliminirt oder separat bestimmt werden könnten.

Wäre die Elektrostriction aus den gewöhnlichen Gesetzen der Elasticitätslehre und elektrischen Fernwirkung erklärbar, so würde sie ein Mittel bieten, zwischen Elektricitätsleitung und dielektrischen Nachwirkung zu entscheiden.

Wir wollen nun noch einen Condensator mit ebenen Platten in der Distanz α betrachten, deren Zwischenraum mit dem Dielektricum erfüllt ist. Eine Platte sei mit dem Potentiale p geladen, die andere zur Erde abgeleitet. Die elektrische Dichtigkeit ist dann auf beiden Platten

$$f = \frac{p(1+4\pi k)}{4\pi\alpha}$$

auf den beiden Begrenzungsflächen des Dielektricums

$$\varphi = \frac{kp}{\alpha}.$$

Man findet dies, indem man in dem früher behandelten Kugel- oder Cylinderprobleme den Radius unendlich setzt. Im ersten Falle ist $f = \frac{e}{4\pi r^2}$, $\varphi = \frac{\varepsilon}{4\pi r^2}$, im letzteren $f = \frac{e}{2\pi r}$, $\varphi = \frac{\varepsilon}{2\pi r}$.

Wir wollen die den früher behandelten 6 Flächen analogen Ebenen unterscheiden und α sehr klein voraussetzen. Die Wirkung einer ebenen mit Elektricität von der Dichte f belegten Fläche auf die sehr nahe befindliche elektrische Masse Eins ist $2\pi f$.[1] Bezüglich der Wirkung auf die Fläche 1 heben sich die Flächen 2, 3, 4, 5 auf; 6 aber wirkt auf die Flächeneinheit der

[1] Stefan: Über die Tragkraft der Magnete, diese Sitzungsberichte, Bd. 81.

Fläche 1 anziehend mit der Kraft $s = 2\pi f^2 = \frac{p^2(1+4\pi k)^2}{8\pi\alpha^2}$ anziehend. Ebenso gross ist die Kraft, welche die Flächeneinheit von 6 ins Innere des Dielektricums zieht. Bezüglich der Wirkung auf die Flächeneinheit von 3 summiren sich die Wirkungen der Flächen 1 und 6, während sich alle dielektrischen Schichten bis auf Fläche 2 aufheben.

Dieselbe ist also

$$q = 4\pi f\varphi - 2\pi\varphi^2 = \frac{\varkappa p^2(1+4\pi k)^2}{8\pi\alpha^2}.$$

Mit dieser Kraft werden je zwei Schichten des Dielektricums gegen einander gezogen, sowie auch die beiden Schichten 2 und 5 nach auswärts gezogen. Ziehen wir jetzt die x-Axe senkrecht zu den Condensatorplatten und setzen

$$\frac{dU}{dx} = a, \quad \frac{dV}{dy} = \frac{dW}{dz} = b,$$

so ist die Gesammtkraft, mit welcher die Moleküle gegen einander gezogen werden, welche zu beiden Seiten einer zur yz-Ebene parallelen Ebene vom Flächeninhalte Eins anliegen

$$N_1 = (\lambda+2\mu)a + 2\lambda b + \frac{\varkappa p^2(1+4\pi k)^2}{8\pi\alpha^2}.$$

Dieselbe muss gleich sein der Kraft $q - s$, welche eine der Endflächen nach aussen zieht, sobald die leitende Bewegung fest am Dielektricum haftet.

Es ist also

$$(\lambda+2\mu)a + 2\lambda b = -\frac{p^2(1+4\pi k)^2}{8\pi\alpha^2}.$$

Die elastischen Kräfte auf ein der x-Axe paralleles Flächenelement müssen verschwinden, was liefert:

$$\lambda a + 2(\lambda+\mu)b = 0,$$

woraus folgt

$$a = -\frac{(\lambda+\mu)p^2(1+4\pi k)^2}{8\pi\alpha^2\mu(3\lambda+2\mu)} = -\frac{2\pi(\lambda+\mu)f^2}{\mu(3\lambda+2\mu)}. \qquad 1)$$

Genau dieselbe Deformation würde durch die auf die Flächeneinheit wirkende comprimirende Kraft $\frac{p^2(1+4\pi k)^2}{8\pi\alpha^2}$ erzeugt. Mit der durch diese Kraft erzeugten Doppelbrechung wäre also die durch die Elektricität hervorgerufene Doppelbrechung zu vergleichen, wobei $1+4\pi k$ aus der Gleichung

$$f=\frac{e}{Q}=\frac{p(1+4\pi k)}{4\pi\alpha} \tag{22}$$

zu finden wäre. Dabei ist e die Elektricitätsmenge auf einer der Condensatorplatten, Q deren Flächeninhalt. Es scheint hier die Theorie mit Quincke's Versuchen nicht in Uebereinstimmung zu stehen.

Über einige Eigenschaften des Capillar-Elektrometers.

Von Dr. **J. von Hepperger.**

Herr Lippmann, der Erfinder des Capillar-Elektrometers, hatte in Poggendorff's Annalen, Bd. 149, einige wichtige Eigenschaften dieses interessanten Instrumentes bekannt gegeben, welche in folgenden Sätzen ihren Ausdruck finden:

1. Die Capillaritäts-Constante (Coëfficient der Laplace'schen Formel) an der Berührungsfläche von verdünnter Schwefelsäure und Quecksilber ist dem dort darauf lastenden Drucke proportional, so dass sich die Vergrösserung der Capillaritäts-Constante zu ihrem früheren Werthe verhält, wie der Compensationsdruck zu dem früheren Drucke.

2. Diese Capillaritäts-Constante ist eine stetige Function von der elektromotorischen Kraft der Polarisation an derselben Oberfläche.

3. Jedem Werthe der elektromotorischen Kraft der Polarisation, wenigstens bis zu 0·909 Daniell, entspricht ein ganz bestimmter Werth der Capillaritäts-Constante, so dass man eine Tabelle construiren könnte, aus der man mit dem Argumente des Druckes die dazu gehörige elektromotorische Kraft unzweideutig erhielte.

4. Das Capillar-Elektrometer ist während des Versuches von keinem Strome durchflossen, indem die elektromotorische Kraft der Polarisation der elektromotorischen Kraft der Kette das Gleichgewicht hält.

5. Die entwickelte Elektricitätsmenge ist der Vergrösserung der Berührungsoberfläche von Quecksilber und verdünnter Säure proportional, von der Form dieser Oberfläche aber unabhängig.

Das Capillar-Elektrometer, womit ich die Richtigkeit dieser Sätze zu prüfen beabsichtigte, war nach dem Modelle ausgeführt,

welches Herr Prof. Dr. E. von Fleischl in seiner lehrreichen Abhandlung[1] „Über Construction und Verwendung des Capillar-Elektrometers für physiologische Zwecke" detaillirt beschrieb.

Ad 1. Der erste Satz, welcher die Art des Zusammenhanges von Druck und Capillaritäts-Constate feststellt, ergibt sich, wie schon Herr Lippmann bemerkt hatte, unmittelbar aus der Laplace'schen Gleichung; strenge genommen jedoch nur unter der Bedingung, dass der Theil des Capillarrohres, auf welchen sich die Verschiebungen des Meniscus beschränken, genau cylindrisch sei; nun erhalten aber die meisten Capillaren vermöge der Art ihrer Herstellung eine schwach conische Gestalt; für solche kann obiger Satz auch nur annähernd Geltung haben.

Herr Lippmann hatte für das Verhältniss des Compensationsdruckes der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elementes zu dem anfänglichen Drucke, das heisst, dem Drucke, welcher am Anfange des Versuches auf dem Quecksilbermeniscus in der Capillare lastete, die Zahl 0·35 gefunden.

Meine Versuche ergaben:

Anfänglicher Druck	Compensations-Druck	Verhältniss	Anfänglicher Druck	Compensations-Druck	Verhältniss
142·0	49·5	0·349	262·8	91·0	0·346
162·1	55·5	0·342	272·9	95·0	0·348
182·3	62·0	0·340	283·0	98·7	0·349
202·4	68·5	0·338	293·1	101·0	0·345
222·6	76·0	0·341	303·1	104·5	0·345
232·6	79·0	0·340	313·2	107·5	0·343
242·7	83·0	0·342	323·3	111·5	0·345
252·8	87·8	0·344	Mittel: 0·344.		

Anfänglicher Druck	Compensations-Druck	Verhältniss	Anfänglicher Druck	Compensations-Druck	Verhältniss
83·0	29·7	0·358	123·7	44·5	0·360
93·2	33·0	0·354	133·9	48·2	0·360
103·3	36·7	0·355	144·0	52·5	0·365
113·5	41·0	0·361	Mittel: 0·359.		

[1] Archiv für Anatomie und Physiologie. Jahrgang 1879.

Die Drucke sind hier in Millimetern Quecksilber gegeben. Die arithmetischen Mittel beider Versuchsreihen, von denen jede mit einer anderen Capillare und einem anderen Daniell'schen Elemente ausgeführt wurde, weichen nicht unmerklich von einander ab, obwohl die Concentration des angesäuerten Wassers stets dieselbe war. Die Ursache hievon kann möglicher Weise in einem etwas verschiedenen elektromotorischen Verhalten der beiden Daniell'schen Elemente bestehen, wird jedoch wenigstens zum Theil in der verschiedenen geometrischen Gestalt der beiden Capillaren gesucht werden müssen.

Immerhin wird man nur einen kleinen Fehler riskiren, wenn man aus dem für irgend eine Capillare bekannten anfänglichen Drucke und dem Compensationsdrucke einer bestimmten elektromotorischen Kraft, den Compensationsdruck derselben elektromotorischen Kraft für eine andere Capillare, für welche der anfängliche Druck gegeben ist, nach der Formel berechnet:

$$\frac{\text{Compensations-Druck}}{\text{Anfänglicher Druck}} = \frac{(\text{Compensations-Druck})'}{(\text{Anfänglicher Druck})'}$$

jedoch, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, nur dann, wenn die Concentration des angesäuerten Wassers in beiden Fällen dieselbe ist.

Ad 2. Meine weiteren Versuche, von denen ich einige hier mittheilen werde, bestätigten ausnahmslos die Richtigkeit der Behauptung des Herrn Lippmann, dass die Capillaritäts-Constante eine stetige Function von der elektromotorischen Kraft der Polarisation an der Berührungsfläche von Quecksilber und verdünnter Säure sei.

Ad 3. Die Behauptung des Herrn Lippmann, dass jedem Werthe der elektromotorischen Kraft bis zu 0·909 Daniell ein ganz bestimmter Werth der Capillaritäts-Constante entspräche, ist zu allgemein, nachdem in ihr die Voraussetzung enthalten ist, dass die Concentration der Flüssigkeit, in welche die Capillare taucht, nicht unter einer gewissen Stärke liege; es ist nämlich, wie ich aus meinen Versuchen abgeleitet habe, die Capillaritäts-Constante und mit ihr der Compensationsdruck eine solche Function der elektromotorischen Kraft, die für einen gewissen

Werth derselben zu einen Maximum wird; nun ist aber dieser Werth der elektromotorischen Kraft, welcher den Compensationsdruck zu einem Maximum macht, abhängig von der Concentration des angesäuerten Wassers, und schwankt mit derselben binnen ziemlich weiten Grenzen (von 0·8 D bis über 1 D).

Bezeichnet e die elektromotorische Kraft, k den zugehörigen Compensationsdruck, α und β zwei Constanten, so stellt die Formel:

$$k = \alpha\, e\, (\beta - e^{2/3})$$

den Zusammenhang von Compensationsdruck und elektromotorischer Kraft für alle mit dem Capillar-Elektrometer messbaren elektromotorischen Kräfte mit vollkommen befriedigender Genauigkeit dar.

Aus dieser Formel folgt, dass für

$$e = \left(\frac{3\,\beta}{5}\right)^{3/2}$$

k zu einem Maximum wird. Die Constante β ist von der Beschaffenheit der Capillare und dem anfänglichen Drucke unabhängig und ändert sich nur mit der Concentration des angesäuerten Wassers, so dass einer stärkeren Concentration auch ein grösserer Werth von β entspricht. Die Constante α sollte nach dem von Herrn Lippmann aufgestellten Gesetze der Proportionalität von Capillaritäts-Constante und Druck dem anfänglichen Drucke proportional sein; jedoch glaube ich, wie ich schon früher bemerkt habe, dass dieses Gesetz der Proportionalität nur annähernd giltig sei.

Aus der Formel:

$$k = \alpha\, e\, (\beta - e^{2/3})$$

folgt nach dem Gesagten noch überdies, dass für zwei Capillaren, die in angesäuertes Wasser von denselben Säuregehalt tauchen, das Verhältniss der Compensationsdrucke irgend zwei bestimmter elektromotorischer Kräfte unabhängig von der Beschaffenheit der Capillaren und den anfänglichen Drucken stets dasselbe sei.

Folgende Tabellen sind die Resultate von Versuchen, welche ich mit verschiedenen Capillaren angestellt habe; die Concentration

des sauren Wassers war bei Allen dieselbe. In der mit k' bezeichneten Columne stehen die Werthe, welche sich aus der bereits mitgetheilten Formel für k ergeben, wenn für die Constanten nachbenannte Werthe eingesetzt werden.

$$\alpha = \frac{\text{Compensat. Druck eines Daniell's}}{0{\cdot}437} \qquad \beta = 1{\cdot}437$$

Der elektromotorischen Kraft liegt als Einheit die eines Daniell'schen Elementes zu Grunde. Der Compensationsdruck ist in Millimetern Quecksilber ausgedrückt und erreicht für $e = 0{\cdot}801$ sein Maximum.

e	k	k'	$k-k'$	e	k	k'	$k-k'$
0·01	1·6	1·6	0·0	0·30	34·4	34·3	+0·1
0·02	3·2	3·2	0·0	0·40	41·2	41·3	—0·1
0·03	5·2	4·7	+0·5	0·50	47·0	46·6	+0·4
0·04	6·6	6·1	+0·5	0·70	52·5	52·4	+0·1
0·05	8·0	7·5	+0·5	0·80	53·0	53·1	—0·1
0·07	10·4	10·3	+0·1	0·90	52·0	52·4	—0·4
0·10	14·0	14·0	0·0	0·95	51·5	51·6	—0·1
0·20	25·6	25·3	+0.3	1·00	50·5	50·5	0·0

Die Länge der Quecksilbersäule in der Capillare betrug beiläufig 143 Mm. Hat man das Manometer mit Quecksilber gefüllt, so erhält man bei Messung kleiner elektromotorischer Kräfte bedeutend genauere Resultate, wenn man die eingetretene Verschiebung des Quecksilbers zuerst compensirt, dann das Instrument unter Ausschluss der Elektricitätsquelle zum Kreise schliesst, den nun erfolgenden Ausschlag an der Scala des Beobachtungs-Mikroskops abmisst, und hieraus den entsprechenden Compensationsdruck berechnet, welcher innerhalb gewisser Grenzen dem Ausschlage des Quecksilbers proportional gesetzt werden kann.

Länge der Quecksilbersäule 228 Mm.

e	k	k'	$k-k'$	e	k	k'	$k-k'$
0·01	2·5	2·4	+0·1	0·04	9·1	9·2	—0·1
0·02	5·0	4·8	+0·2	0·05	11·2	11·3	—0·1
0·03	7·0	7·0	0·0	0·06	13·2	13·4	—0·2

c	k	k'	$k-k'$	c	k	k'	$k-k'$
0·08	17·5	17·4	+0·1	0·56	74·5	73·8	+0·7
0·09	19·5	19·4	+0·1	0·60	76·5	75·7	+0·8
0·10	21·3	21·3	0·0	0·76	80·0	79·9	+0·1
0·14	28·7	28·4	+0·3	0·80	80·5	80·0	+0·5
0·18	35·2	35·0	+0·2	0·90	79·0	79·0	0·0
0·20	38·0	38·1	−0·1	0·96	77·4	77·4	0·0
0·30	51·7	51·6	+0·1	0·98	76·6	76·7	—0·1
0·36	58·2	58·3	—0·1	1·00	76·0	76·0	0·0
0·40	62·0	62·2	—0·2	1·12	69·5	69·8	—0·3
0·50	70·0	70·2	−0·2				

Länge der Quecksilbersäule 83 Mm.

c	k	k'	$k-k'$	c	k	k'	$k-k'$
0·01	1·0	1·0	0·0	0·50	27·7	27·8	—0·1
0·02	1·9	1·9	0·0	0·70	31·2	31·4	—0·2
0·10	8·4	8·4	0·0	0·80	31·7	31·8	—0·1
0·20	14·9	15·1	—0·2	0·90	31·4	31·4	0·0
0·40	24·5	24·7	—0·2	1·00	30·2	30·2	0·0

Das zur Aufnahme des angesäuerten Wassers bestimmte Gefäss hatte die Gestalt eines Reagens-Gläschens; um eine deutliche Ablesung zu ermöglichen, war an dasselbe eine Facette angeschliffen worden. In den Boden des Gefässes wurde ein Platindraht eingeschmolzen, dessen hineinragendes Ende zunächst ganz mit Quecksilber überdeckt wurde; dann erst ward das angesäuerte Wasser aufgegossen, das Gefäss an seinem obern Ende mit einem durchbohrten Kautschukpfropfen versehen, und so mit sanfter Reibung über den unteren Theil des Capillarrohres hingeschoben, an welchem es frei hängen blieb. Auf diese Weise wurde jede Verunreinigung des angesäuerten Wassers von aussen hintangehalten und in Folge dessen die Empfindlichkeit des Instrumentes durch Monate hindurch unverändert erhalten. Das Innere des Gefässes gegen aussen luftdicht abzuschliessen, ist nicht zweckmässig, weil hiedurch die Ruhelage des Meniscus vom äussern Luftdrucke abhängig gemacht wird, worunter die Sicherheit der Messung leidet. Um nun die durch allmälige Verdunstung der Flüssigkeit bedingte Concentrationsänderung derselben vor jedem Versuche wieder ausgleichen zu können und wiederholte

Bestimmungen der Constante β zu vermeiden, ist es rathsam, das ursprüngliche Niveau der Flüssigkeit durch eine am Gefässe angebrachte Marke zu fixiren; vor dem Gebrauche des Instrumentes wird dann so viel reines Wasser nachgefüllt, bis die Flüssigkeit wieder genau die Höhe der Marke erreicht.

Ich führe hier noch folgende Versuche an, welche ich beiläufig acht Tage nach den früher mitgetheilten mit einer neuen Capillare angestellt habe, um zu zeigen, dass trotz des ziemlich dichten Gefässverschlusses die Verdunstung des Wassers schon eine merkliche Concentrations - Änderung hervorzubringen im Stande war.

Der Werth von β stieg hiebei von 1·437 auf 1·443, der von e, welcher den Compensationsdruck zu einem Maximum macht, von 0·801 auf 0·806.

e	k	k'	$k-k'$	e	k	k'	$k-k'$
0·01	3·5	3·3	+0·2	0·50	95·3	94·5	+0·7
0·05	15·0	15·2	—0·2	0·70	107·7	106·6	+1·1
0·10	27·5	28·5	—1·0	0·80	109·0	108·2	+0·8
0·20	51·0	51·2	—0·2	0·90	107·0	106·9	+0·1
0·30	69·5	69·4	+0·1	1·00	102·0	103·0	—1·0
0·40	83·0	83·7	—0·7.				

Durch Vermehrung des Säuregehaltes der Flüssigkeit, in welche die Capillare taucht, kann der Werth der Constante β noch bedeutend gesteigert werden. So erhielt ich bei Anwendung eines Flüssigkeitsgemisches, das Wasser und Schwefelsäure zu beiläufig gleichen Theilen enthielt, für β den Werth 1·719, wie aus Folgendem hervorgeht.

e	k	k'	$k-k'$	e	k	k'	$k-k'$
0·01	1·4	1·2	+0·2	0·20	20·0	19·7	+0·3
0·02	2·6	2·4	+0·2	0·30	27·0	27·3	—0·3
0·04	4·8	4·6	+0·2	0·40	33·5	33·6	—0·1
0·05	6·0	5·7	+0·3	0·50	38·5	38·9	—0·4
0·07	8·2	7·7	+0·5	0·70	46·0	46·6	—0·6
0·09	10·4	9·8	+0·6	0·80	49·5	49·0	+0·5
0·10	11·4	10·7	+0·7	1·00	51·5	51·4	+0·1
0·15	16·0	15·4	+0·6.				

Das Maximum des Compensationsdruckes tritt für $e =$ 1·047 ein.

Die genaue Beziehung, welche zwischen dem Werthe der Constante β und der Concentration des angesäuerten Wassers besteht, habe ich noch nicht untersucht.

Ad 4. Die Frage, ob das Capillar-Elektrometer während des Versuches von einem Strome durchflossen ist oder nicht, konnte ich direct nicht lösen, da mir kein Galvanometer zu Gebote stand, welches zur Messung von Strömen eingerichtet gewesen wäre, die von verhältnissmässig geringen elektromotorischen Kräften [1] erzeugt, den unter allen Umständen enormen Widerstand eines Capillar-Elektrometers zu überwinden haben; und es wäre überhaupt voreilig aus der Thatsache, dass am Galvanometer kein Ausschlag erfolgt, auf das Nichtvorhandensein eines Stromes zu schliessen. Es bleiben aber immerhin mehrere Gründe, welche dafür sprechen, dass das Capillar-Elektrometer während des Versuches von einem Strome durchbrochen sei. Wenn nämlich die elektromotorische Kraft den Werth, welcher den Compensationsdruck und ebenso die Verschiebung des Quecksilbermeniscus in der Capillare zu einem Maximum macht, überschreitet, so nehmen mit dem weiteren Wachsen der elektromotorischen Kraft die Verschiebungen des Meniscus wieder ab; es gibt also, wenn auch innerhalb gewisser Grenzen, immer zwei verschiedene Werthe der elektromotorischen Kraft, welche dieselbe Verschiebung des Meniscus hervorrufen. Würde nun die elektromotorische Kraft der Polarisation jener der Kette stets das Gleichgewicht halten, oder, wie sich Herr Prof. Dr. E. v. Fleischl in der bereits genannten Abhandlung ausdrückt, das Capillar-Elektrometer ein automatisch und mit höchster Präcision arbeitender Compensator sein, so würde hieraus folgen, dass bei ein und derselben Verschiebung des Meniscus ganz verschiedene elektromotorische Kräfte auftreten könnten. Dieser Fall wäre nun allerdings nicht undenkbar. Herr Lippmann widerspricht sich dann aber selbst, wenn er behauptet (Nr. 5), dass die entwickelte Elektricitätsmenge der Vergrösserung der Oberfläche proportional sei, oder, wie er sich noch deutlicher ausspricht, dass der Ausschlag des Galvanometers proportional sei dem Producte aus der Hubhöhe des Quecksilbers in der

---

[1] Die grösste mit dem Capillar-Elektrometer noch messbare elektromotorische Kraft ist beiläufig 1·1 Daniell.

Capillare in den innern Umfang derselben an der betreffenden Stelle; denn hienach wäre die Stromstärke und damit die elektromotorische Kraft durch die Grösse der Verschiebung des Quecksilbermeniscus eindeutig bestimmt.

Von grösserer Wichtigkeit für die Beurtheilung der eingangs dieses Abschnittes gestellten Frage ist folgender Umstand: Wenn man auf mechanischem Wege irgend eine Verschiebung des Quecksilbers in der Capillare hervorruft, so entsteht in dem zum Kreise geschlossenen Instrumente ein Strom, dessen elektromotorische Kraft, wie ich mich durch Einschaltung eines zweiten Capillar-Elektrometers überzeugt habe, zugleich mit der Grösse und Geschwindigkeit der Verschiebung zunimmt, aber wieder verschwindet, sobald der Quecksilber-Meniscus in eine neue Ruhelage eingetreten ist. Es ist also lediglich die Bewegung des Quecksilbers der Grund des Auftretens einer elektromotorischen Kraft; sobald die Bewegung ein Ende nimmt, verschwindet auch wiederum die elektromotorische Kraft und die getrennten Elektricitäten fliessen wieder zusammen. Nach alldem ist es höchst wahrscheinlich, dass im Momente des Einschaltens des Capillar-Elektrometers in den Schliessungsdraht einer galvanischen Kette, der Strom derselben eben durch die hervorgebrachte Bewegung des Quecksilbers geschwächt, möglich dass er ganz compensirt wird. Sobald aber der Quecksilbermeniscus seine neue Ruhelage erreicht hat, was das Werk eines Augenblickes ist, so lange der mit saurem Wasser gefüllte Theil der Capillare 1 Mm. nicht viel überschreitet, arbeitet keine weitere elektromotorische Kraft derjenigen der Kette entgegen, und der Strom durchkreist von nun an ungeschwächt das Instrument.

Schliesslich sei noch der bedeutsamen Thatsache Erwähnung gethan, dass so lange die elektromotorische Kraft einer galvanischen Combination den Werth 1·1 Daniell nicht überschreitet, im Capillar-Elektrometer auch keine Gasentwicklung eintritt, dass aber bei weiterem Anwachsen der elektromotorischen Kraft bald eine lebhafte Wasserzersetzung erfolgt. Wenn man nun die im Daniell'schen Elemente beim Verbrauche eines Zinkmoleküls frei werdende Wärmemenge mit derjenigen vergleicht, welche zur Elektrolyse eines Wassermoleküls aufgewendet werden muss, so

erweist sich das Daniell'sche Element zur Zersetzung des Wassers als ungenügend.

Wer sonach die Ansicht vertritt, dass das Capillar-Elektrometer bei den Versuchen von keinem Strome durchflossen sei, ist ferner auch zur Annahme gezwungen, dass, sobald die elektromotorische Kraft der eingeschalteten Kette die Grenze der Messbarkeit überschritten hat, und eine Zersetzung des in der Capillare befindlichen Wassers eintritt, die sogenannte elektromotorische Kraft der Polarisation jener der eingeschalteten Kette, trotz der immerhin noch sehr bedeutenden Verschiebung des Quecksilbers mit einem Male wenig, oder gar nicht mehr entgegenarbeite. Diese Annahme hat aber gewiss nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit für sich.

In dem Vorhergehenden glaube ich wenigstens einen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Richtigkeit des Gegentheiles der Behauptung des Herrn Lippmann geliefert zu haben.

Ad 5. Ich möchte hier nur auf das Eigenthümliche der Auffassung des Herrn Lippmann von der Vergrösserung der Berührungsoberfläche zwischen Quecksilber und verdünnter Säure aufmerksam machen.

Er vergleicht [1] diesen Vorgang mit der Vergrösserung eines nassen Fleckes auf einem Kautschukballon, welcher gespannt wird, und verwahrt sich entschieden dagegen, dass durch tieferes Eindringen des Quecksilbers in die Capillare, sei es nun in Folge eines mechanischen Druckes, oder in Folge des Wirkens einer elektromotorischen Kraft, neue, bisher trocken gebliebene Theile des Quecksilbers benetzt werden. Wenn man nun selbst grössere durch mechanische Kräfte hervorgebrachte Verschiebungen des Quecksilbers in der Capillare ausser Acht lässt und sich nur auf solche beschränkt, die von elektromotorischen Kräften erzeugt werden, so findet man, dass die vergrösserte Oberfläche häufig mehr als fünfzigmal ausgedehnter ist als die ursprüngliche. Demgemäss müsste das ursprünglich benetzte Flüssigkeitshäutchen eine bedeutende Elasticität und überdies noch eine starke Adhäsion

[1] Dieser Vergleich ist noch dazu ganz unpassend gewählt. Der Vorgang gliche vielmehr dem durch Druck hervorgebrachten Eindringen einer über ein Flüssigkeitsgefäss gespannten elastischen Membran in die das Gefäss erfüllende Flüssigkeit.

an die Glaswand besitzen, nachdem es durch das nachrückende Quecksilber von der Gefässwand nicht entfernt werden darf.

Die frappirende Raschheit jedoch, mit der sämmtliche Bewegungen des Quecksilbers in der That vor sich gehen, schliessen eine bedeutende Adhäsion desselben rundweg aus. Desshalb glaube ich, dass bei merklichen Verschiebungen des Quecksilbers auch bisher trocken gebliebene Theile desselben benetzt werden.

Ob in der That eine strenge Proportionalität zwischen der entwickelten Elektricitätsmenge und der Vergrösserung der Oberfläche besteht, konnte ich nicht untersuchen.

Ich habe schon früher die Bemerkung gemacht, dass die Bewegungen des Quecksilbers in der Capillare mit grosser Geschwindigkeit vor sich gehen, so lange der mit saurem Wasser erfüllte Theil der Capillare nur klein ist; mit zunehmender Grösse desselben nimmt anfangs nur die Geschwindigkeit der Bewegung des Quecksilbers ab, bald aber wird auch die Einstellung des Meniscus unsicher und jegliche Messung von elektromotorischen Kräften unmöglich. Ich bin der Ansicht, dass in diesem Umstande der Grund zu suchen sei, wesshalb die Versuche des Herrn Dr. L. Graetz, enthalten in dessen Inaugural-Dissertation „Über die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelektroden" (Breslau, 1879) so eigenthümliche Resultate ergaben.

Wien, Physikalisches Institut.

Über die Absorption der Sonnenstrahlung durch die Kohlensäure unserer Atmosphäre.

Von Dr. **Ernst Lecher.**

Die aktinometrischen Bestimmungen der Sonnenstrahlung werden erst dann der Wahrheit entsprechende Resultate liefern, wenn das eigentliche Absorbens in unserer Atmosphäre und die Gesetze seines Wirkens genau fixirt sein werden. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Frage liegt hier die Erkenntniss noch sehr im Argen, und zwar meiner Meinung nach, weil man bisher von einer falschen Voraussetzung ausgegangen ist. Soweit mir die betreffende Literatur bekannt, fussen alle pyrheliometrischen Arbeiten [1] auf der Voraussetzung, dass Wasserdampf die eigentliche Ursache der in unserer Atmosphäre stattfindenden Absorption der Sonnenstrahlung sei, eine Annahme, die ihre Hauptstütze in den diesbezüglichen Versuchen Tyndalls hatte. Seitdem ich aber in Gemeinschaft mit meinem Freunde Pernter gezeigt,[2] wie es unmöglich sei, die eventuell statthabende Absorption durch Wasserdampf experimentell zu beweisen, sehe ich keine Ursache mehr, die statuirte atmosphärische Absorption gerade in dieser Weise zu erklären. Die in der citirten Arbeit gegebenen Schlüsse und Beobachtungen zeigen nicht, dass Wasserdampf das Absorbens nicht sei, sie zeigen nur, dass der Beweis Tyndall's dafür unrichtig ist. Nun glaube ich aber einen Schritt weiter gehen zu dürfen; ich glaube nämlich eine Art Gegenbeweis liefern und zeigen zu können, dass jener Bestandtheil unserer Athmosphäre, welcher in allererster Linie die Sonnenstrahlung absorbirt, die Kohlensäure ist.

---

[1] Ich führe nur die neueren Namen an: Tyndall, Secchi, Soret, Desains, Violle, Crova u. s. w. Die einschlägigen Arbeiten sind zusammengestellt in „Actinometrie par M. R. Radau. Paris. Gauthier-Villars 1877.

[2] Diese Berichte, LXXXII, II. Abth., Juli-Heft, 1880.

Trotzdem **Tyndall** gezeigt hat, dass Kohlensäure von jener Strahlung, welche eine auf 270° C. erhitzte schwarze Fläche aussendet, einen sehr beträchtlichen Theil absorbirt;[1] trotzdem **Magnus** sogar gefunden, dass in einem Meter dieses Gases auch von der leuchtenden Strahlung 8 bis 22 Percent verschluckt werden,[2] sind meines Wissens diese interessanten Beobachtungen noch nie in meteorologischer Beziehung ausgewerthet worden.

Ich habe nun zunächst die eben gegebenen Daten einer Revision unterzogen und dann daraus weitere Experimente gefolgert, welche es wohl ganz unzweifelhaft erscheinen lassen, dass die bis jetzt dem Wasserdampfe zugewiesene Rolle der Kohlensäure zu übertragen sein wird.

Absorption der Strahlung einer Gasflamme in CO_2.

Als Versuchsgefäss benützte ich eine horizontalliegende, innen geschwärzte Glasröhre, etwas über einen Meter lang und 55 Mm. im Durchmesser. Nach hinten war diese Röhre durch einen zweimal durchbohrten Kork verschlossen. In der einen Öffnung dieses Korkes befand sich ein Glashahn und in der zweiten eine dünne, luftdicht hin und her verschiebbare Glasröhre, welche an jenem Ende, das sich in der grossen Experimentirröhre befand, fest mit einer Thermosäule verbunden war. Die Drähte dieser Säule führten durch die kleine Glasröhre hindurch hinaus ins Freie zum Galvanometer. Durch diese Vorrichtung wurde ermöglicht, dass die Thermosäule leicht an jede beliebige Stelle der Experimentirröhre gestellt werden konnte. Diese Röhre selbst hatte neben dem anderen, vorderen Ende einen zweiten Glashahn und war vorne mit einer Montirung zum luftdichten Aufsetzen der Steinsalzplatte versehen. Vor der Steinsalzplatte befand sich die Wärmequelle.

Als solche benützte ich eine Gasflamme, wobei jedoch die Constanz der Strahlung viel zu wünschen übrig liess. Ich stellte der Flamme eine zweite Control-Thermosäule (mit einem zweiten Galvanometer) gegenüber, um eventuelle Änderungen in der

---

[1] „Contributions to molecular physics in the domain of radiant heat by **Tyndall**, London, Longmans and Co. 1872," pag. 80. Die genaue Angabe der Percente ist nicht gegeben.

[2] Pogg. Ann. CXII.

Strahlung in Rechnung ziehen zu können; aber ich erhielt auf diese Art keine annehmbaren Resultate. Ich versuchte auch ferner durch schärfstes Beobachten des manometrischen Druckes des zuströmenden Gases eine Gleichheit der Flamme zu erzwingen; gleichfalls mit negativem Erfolge. Erst als ich die Flammenhöhe in den einzelnen Versuchen genau constant hielt, gelang es mir, zwar nicht befriedigende, aber doch vergleichbare Resultate zu erhalten. Auch musste ich auf Anwendung eines Schmetterlingsbrenners verzichten und eine mit Glascylinder versehene Gaslampe in Anwendung bringen. Die leuchtende Strahlung durchsetzt den Cylinder, der selbst sehr hoch erhitzt dunkle Wärme ausstrahlt, wenn auch in verhältnissmässig geringem Grade.

Der Gang eines Versuches war folgender: Die Thermosäule wurde zunächst an irgend einer Stelle der grossen Röhre fixirt und ihr Abstand von dem vorderen Ende mittelst eines Massstabes bestimmt. Dann schaltete ich soviel Widerstand (Poggendorff's Rheochord) ein, dass der Ausschlag so ziemlich die Länge der Scala betrug. Hierauf wurde die vorsichtig mit einem reinen Seidentuche polirte [1] Steinsalzplatte aufgesetzt, und reine, getrocknete Luft durch die Röhre getrieben. Die Strahlung wurde durch einen Doppelschirm aus Metall abgeblendet, der nach Bestimmung der Ruhelage des Galvanometers (R_0) schnell, ohne jedoch Luftströmungen zu verursachen, entfernt wurde. Es ist dann der fünfte und sechste Umkehrpunkt (p_5 und p_6) beobachtet und der Gesammtausschlag mit hinreichender Genauigkeit aus der Gleichung

$$A = \frac{p_5 + p_6}{2} - R_0$$

bestimmt. Sonst ist genau so verfahren, wie in der Eingangs erwähnten Arbeit. [2]

Nach dem Gesagten ist die Tabelle unmittelbar verständlich.

---

[1] Stärkere Defecte poliere ich mit Terpentin und caput mortuum, wobei ich aber stets mit Handschuhen operire.

[2] Diese Berichte, Bd. LXXXII, II. Abth., Juli-Heft 1880, pag. 18 u. 19.

Dicke der durchstrahlten Schichte		Reine Luft			Kohlensäure			Reine Luft			[1]
		I	II	III	I	II	III	I	II	III	
214 Mm.	R_0	239	233	245	247	226	234	216	240	256	94·8%
	p_5	606	599	609	585	563	575	568	590	606	
	p_6	602	594	608	583	561	573	563	587	603	
	A	365	363	364	337	336	340	350	349	349	
	Mittel	364			338			349			
436 Mm.	R_0	277	248	265	244	257	250	258	267	260	93·0%
	p_5	602	574	587	548	555	550	579	589	582	
	p_6	603	573	585	547	553	549	577	587	580	
	A	325	325	321	303	297	299	320	321	321	
	Mittel	324			300			321			
705 Mm.	R_0	305	293	281	290	286	278	321	311	316	91·4%
	p_5	858	846	832	793	794	781	876	865	869	
	p_6	846	838	823	786	787	776	867	855	859	
	A	547	549	546	499	504	501	500	549	548	
	Mittel	547			501			549			
917 Mm.	R_0	245	294	303	305	297	298	301	293	302	90·0%
	p_5	700	751	766	715	713	712	756	755	760	
	p_6	691	742	753	705	703	702	746	748	749	
	A	150	452	456	405	411	409	450	458	453	
	Mittel	453			408			454			
917 Mm.	R_0	369	378	377	360	380	365	360	361	369	89·0%
	p_5	796	801	804	738	759	741	784	784	792	
	p_6	787	792	795	731	751	735	776	775	783	
	A	423	418	423	374	375	373	420	419	419	
	Mittel	421			374			419			

Diese Versuche zeigen deutlich genug, dass CO_2 eine ziemlich bedeutende Absorption für strahlende Wärme jeglicher Art ausübt, ebenso, dass der Logarithmus des Quotienten aus eintretender und austretender Strahlung nicht der durchstrahlten Masse proportional, dass also die Absorption eine auswählende ist, genau wie bei der Sonnenstrahlung.

Doch glaube ich keine directe Anwendung dieses Resultates auf die Sonnenstrahlung machen zu dürfen, weil sich ja die Absorption mit der Art der leuchtenden Flamme ungemein ändern kann. So hat z. B. Tyndall gezeigt, dass etwa 1 Meter CO_2 die Strahlung einer Kohlenoxyd-Flamme fast ganz aufhält.[2]

[1] Die römischen Zahlen bedeuten die Ordnung der einzelnen Versuche. — Die letzte Verticalreihe gibt die Percente der durchgehenden Strahlung.

[2] Tyndall, Radiant heat pag. 232.

Es ist aber aus all' dem Gesagten ersichtlich, dass sowohl dunkle als leuchtende Strahlen in ziemlich beträchtlichem Masse in Kohlensäure absorbirt werden, so dass es mir sehr lohnend erschien, die Sonnenstrahlung direct in Bezug auf ihre Durchlässigkeit durch Kohlensäure zu untersuchen.

Absorption der Sonnenstrahlung in CO_2.

Da derlei Experimente inmitten grösserer Städte der grossen Unreinigkeit der Luft wegen ganz unthunlich sind, so benützte ich die Ferienzeit, um in Altenberg bei Greifenstein an der Donau ($\beta = 33° \; 54'$; $\lambda = 48° \; 20' \; 30''$) Versuche in der Richtung zu machen. Die Höhe des Beobachtungsortes und der mittlere Barometerstand sind etwa 200 Meter und 740 Mm.

Die eigentliche Versuchsröhre aus Glas, dieselbe wie bei den soeben geschilderten Experimenten, hatte am einen Ende die Thermosäule fix befestigt und am anderen in einem Abstande von 1050 Mm. die Steinsalzplatte. Während die ganze Röhre innen geschwärzt war, wurde am Ende bei der Thermosäule ein Stückchen hell gelassen, um von Aussen hineinsehen zu können. Die Röhre war an einer Art Galgen knapp über dem Schwerpunkte mittelst einer kurzen Schnur aufgehängt, so dass ihr leicht jede beliebige Neigung gegeben werden konnte. Dadurch wurde die richtige Einstellung gegen die Sonne ermöglicht, da sich das directe Auffallen der Sonnenstrahlen auf die Thermosäule durch die grelle Beleuchtung der sonst kaum sichtbaren schwarzen Fläche scharf kennzeichnete. Die Röhre war überdies ganz in Tücher eingewickelt und auf dem Dache eines Gartenhäuschens aufgestellt, welches den ganzen Tag Sonne hatte. Das mit der Thermosäule verbundene Galvanometer liess leider viel zu wünschen übrig, indem ich keine Spiegelablesung anbringen konnte, und die einzelnen Theilstriche um 2 Grade von einander abstanden. Dasselbe war vorher dadurch kalibrirt, dass ich einen constanten Thermostrom gleichzeitig durch dasselbe und in einer Abzweigung durch ein mit Spiegelablesung versehenes Galvanometer gehen liess. Bei Einschaltung verschiedener Widerstände gaben die Skalentheile des letzteren Instrumentes direct die dem Ausschlage des ersteren entsprechenden Einheiten.

Die Röhre zeigte gegen den Zenith, während ein Gehilfe die Ruhelage am Galvanometer ablas. Hierauf stellte ich die Röhre genau in die Richtung der Sonnenstrahlen, und es wurde gewartet, bis die Schwingungen um eine neue Ruhelage klein genug geworden, um dieselbe durch directes Mittelnehmen finden zu können.

Ein genaueres Instrument hätte auch desswegen wenig genützt, weil ich als Controlapparat ein Pyrheliometer von Pouillet anwenden musste, dessen Fehlergrenzen ja bekanntermassen sehr weite sind. Ich füge noch hinzu, dass ich die absorbirende Fläche bei diesem Instrumente und bei der Thermosäule zuerst mit einer dünnen Schichte rother Farbe und dann erst mit Campherruss überzog.

Die Sonnenhöhe wurde direct durch Anwendung eines Spiegelsextanten gemessen und nur bei sehr geringer Zenithdistanz, wenn mein Instrument nicht mehr ausreichte, aus der Zeit berechnet, wo ich selbstverständlich die Uhr nach Ablesungen einiger tieferer Sonnenhöhen corrigirte.

Die Angabe der relativen Feuchtigkeit wurde mittelst Psychrometer nach den Tafeln von Jellinek bestimmt.

Nachdem ich nun an den leider sehr seltenen und nie ganz vollkommen klaren Tagen abwechselnd das Pyrheliometer und Galvanometer beobachtet hatte, erhielt ich durch Division des Anstieges des ersteren durch den Ausschlag des letzteren die in der folgenden Tabelle mit Q bezeichneten Werthe. Wenn beide Instrumente gleich functioniren, muss dieser Quotient constant sein. Durch Mittelnehmen aus mehreren Versuchen lässt sich das Verhältniss der Angaben beider Apparate ziemlich genau bestimmen. Sobald jedoch die reine Luft in der Experimentirröhre mit Kohlensäure vertauscht wird, fällt der Divisor dieses Bruches und Q muss um so viele Percente wachsen, als Percente von dem Gase verschluckt werden. Denn es sei

$\frac{P}{G} = Q$ wenn die Röhre mit Luft gefüllt ist,

($P =$ Pyrheliometeranstieg, $G =$ Galvanometerausschlag),

$\frac{P'}{G'} = Q'$ wenn die Röhre mit CO_2 gefüllt ist,

so wäre im letzteren Falle ohne CO_2 der Galvanometerausschlag

geworden $= \frac{P'}{Q}$; um die stattgehabte Absorption zu finden, habe ich

$$\frac{P'}{Q} : A' = 100 : x \quad \text{oder} \quad Q' : Q = 100 : x,$$

wo x die durchgehende Strahlung bedeutet.

Ich gebe zunächst einige Beobachtungen, und dann in einer Schlusstabelle die berechneten Resultate.

Versuchsreihe	Sonnenhöhe	Relative Feuchtigkeit	Pyrheliometer					Galvanometer				Q
			steigt		Correction	Anstieg		steigt		Ausschlag		
			von	bis		Beob.	Interp.	von	bis	Beob.	Interp.	
Versuchsreihe vom 29. Juli 1880	31°50′		15°50	18°98	0·23	3°71						
	33°50′						3°74	—0·5	52·7	20·5		0·182
	42°20′						3°87	0·0	54·7	21·7		0·179
	44°00′		17°68	21°34	0·28	3°89					21·8	0·179
	45°30′						3°91	—0·5	54·5	21·8		0·179
	59°50′						4°44	—1·0	56·0	23·2		0·175
	59°45′		22°14	25°92	0·36	4°14					23°7	0·175
	59°40′						4°19	—3·0	56·0	24·2		0·174
			Von nun an ist CO_2 in der Röhre:									
	59°20′						4°39	—2·5	54·0	22·4		0·196
	59°00′		23°78	27°68	0·68	4°58					22°3	0·205
	58°30′							—2·0	54·0	22·1		
Versuchsreihe vom 6. August 1880	53°30′	58	20°34	23°44	0·06	3°16						
	52°00′						3°20	1·0	53·5	20·3		0·158
	51°20′	60					3°22	1·0	53·0	19·9		0·162
	50°40′	56	21°42	24°44	0·22	3°24					19·8	0·163
	50°00′						3°22	1·5	53·0	19·9		0·163
	48°00′						3°16	1·0	52·5	19·5		0·162
	47°00′	56	21°24	23°96	0·41	3°13					19·2	0·163
	46°00′						3°15	1·0	52·0	19·1		0·165
			Von nun an ist CO_2 in der Röhre:									
	42°00′						3°22	2·0	51·5	18·3		0·176
	40°10′		20°76	23°48	0·53	3°25					17·9	0·182
	38°20′	53					3°24	2·0	50·2	17·6		0·184
	18°20′						2°18	3·0	43·0	13·3		0·164
	18°00′		19°20	21°32	0·06	2°18					13·1	0·166
	15°00′							3·0	38·5	11·3		

	Sonnenhöhe	Relative Feuchtigkeit	Pyrheliometer steigt von	Pyrheliometer steigt bis	Correction	Pyrheliometer Anstieg Beob.	Pyrheliometer Anstieg Interp.	Galvanometer steigt von	Galvanometer steigt bis	Galvanometer Ausschlag Beob.	Galvanometer Ausschlag Interp.	
Versuchsreihe vom 20. August 1880	48°45′	93	19°90	22°46	0·48	3°04						
	49°40′						3°10	5·5	53·0	17·8		0·174
	50°35′	88	21°16	23°62	0·70	3°16					18·0	0·175
	51°35′						3°19	6·0	53·7	18·1		0·176
	52°00′	90					3°20	6·0	53·7	18·1		0·177
	52°45′		20°88	23°62	0·49	3°28					18·5	0·175
	53°00′	88					3°23	5·5	54·0	18·5		0·175
			Von nun an ist CO_2 in der Röhre:									
	54°30′						3°48	5·0	52·0	17·2		0·202
	52°20′	81	22°22	25°26	0·52	3°56					17·5	0·203
	51°30′	81					3°53	4·0	52·0	17·6		0·201
	42°00′	88					3°23	4·0	51·3	17·2		0·188
	41°00′		21°20	24°22	0·18	3°20					16·7	0·192
	39°00′	81					3°12	3·0	48·5	16·2		0·192
	36°10′	77					3°01	3·0	47·5	15·6		0·193
	35°00′		21°92	24°72	0·16	2°96					15·7	0·189
	33°45′	75					2°95	3·0	48·0	15·9		0·186
	32°20′	77	23°86	26°36	0·44	2°94					16·2	0·180
	30°40′	72					2°86	3·0	49·0	16·4		0·174
	27°00′						2°70	3·0	47·5	15·6		0·173
	25°50′	75	22°54	24°78	0·40	2°64						
Versuchsreihe vom 21. August 1880	29°30′							—1·5	44·0	16·1		
	31°00′	90	15°10	18°04	0·03	2°97					16·7	0·177
	32°30′						2°96	—1·0	47·0	17·3		0·171
	33°40′						2°96	—0·5	47·5	17·4		0·170
	35°00′	88	17°32	20°04	0·23	2°95					17·0	0·174
	36°30′						2°93	1·0	47·5	16·6		0·177
	38°00′	89	18°78	21°24	0·44	2°90					17·0	0·171
	39°30′						2°99	1·0	49·0	17·4		0·172
	43°40′	90					3°20	1·0	49·5	17·7		0·180
	44°30′		18°61	21°58	0·29	3°26					17·8	0·183
	46°00′	90					3°22	1·0	50·0	17·9		0·179
	47°10′		20°34	23°08	0·44	3°18					17·9	0·177

	Sonnenhöhe	Relative Feuchtigkeit	Pyrheliometer					Galvanometer				
			steigt		Correction	Anstieg		steigt		Ausschlag		
			von	bis		Beob.	Interp.	von	bis	Beob.	Interp.	
Versuchsreihe vom 21. August 1880	48°20′	91					3°24	0·5	49·5	17·8		0·182
			Von nun an ist CO_2 in der Röhre:									
	50°10′						3°32	0·0	46·7	16·7		0·198
	50°50′	87	20°46	23°38	0·42	3°34					16·9	0·197
	51°20′						3°41	0·0	47·5	17·1		0·200
	52°00′	86	21°46	24°26	0·66	3°53					17·2	0·204
	53°45′	84					3°48	0·0	48·0	17·4		0·200
	53°30′		22°80	25°74	0·53	3°47					17·0	0·204
	53°10′	83					3°43	0·5	46·7	16·5		0·208
	51°30′		21°80	24°76	0·28	3°25					15·8	0·205
	50°00′	79					3°13	1·0	45·0	15·3		0·205
	49°00′		22°68	25°28	0·45	3°05					15·0	0·203
	48°10′							1·0	44·0	14·8		

Es ist nun, solange Luft in der Röhre war, das Mittel von Q für den

29. Juli	177·6
6. August	162·3
20. August	175·3
21. August	176·1.

In der folgenden Tabelle ist nun x, d. i. die durch 1·05 Meter Kohlensäure gehende Strahlung, die auffallende gleich 100 gesetzt, berechnet. Unter Schichtendicke gebe ich die Länge der durchstrahlten homogenen Luftstrecke, jene bei senkrechter Incidenz gleich 1 gesetzt. Es ist dies die Sekante der Zenithdistanz bis etwa zu 60°; von da an habe ich die Werthe von Forbes[1] interpolirt.

[1] Radau, Actinometrie, pag. 22.

Datum	Sonnenhöhe	Schichten-dicke	Relative Feuchtigkeit	x
29/5	59°20′	1·16		90·6
„	59°00′	1·17		86·6
20/6	54°30′	1·23	85	86·8
21/6	53°45′	1·24	84	88·0
„	53°30′	1·24	84	86·3
„	53°10′	1·25	83	84·7
20/6	52°20′	1·26	81	86·3
21/6	52°00′	1·27	86	86·3
„	51°30′	1·28	80	85·9
„	51°20′	1·28	87	88·0
„	50°50′	1·29	87	89·4
„	50°10′	1·30	88	88·9
„	50°00′	1·31	79	85·9
„	49°00′	1·33	79	86·7
20/6	42°00′	1·49	88	93·3
6/6	42°00′	1·49	56	92·2
20/6	41°00′	1·52	85	91·3
6/6	40°10′	1·56	54	89·2
20/6	39°00′	1·59	81	91·3
6/6	38°20′	1·62	53	88·2
20/6	36°10′	1·70	77	90·8
„	35°00′	1·74	76	92·8
„	33°45′	1·80	75	94·3
„	32°20′	1·87	77	97·4
„	30°40′	1·97	72	100·7
„	27°00′	2·27	73	101·1
6/6	18°20′	3·20	53	99·0
„	18°00′	3·26	53	97·8

Die Zahlen unter x zeigen wohl trotz ihres Schwankens mit Evidenz, dass eine Absorption stattfindet, die aber bei sinkender Sonne immer mehr verschwindet. Würde die Absorption der CO_2 genau nach dem Absorptionsgesetze für homogene Strahlen vor sich gehen, dann müsste auch gegen Abend der Percentsatz genau derselbe bleiben; wenn aber die einzelnen Wellenlängen in ver-

schiedenem Grade afficirt werden, dann wird die Sonnenstrahlung, je grösser die Luftstrecke ist, die sie durcheilt hat, desto ärmer an jenen Wellenlängen werden, welche in CO_2 absorbirbar sind. Doch das ist klar, dass, wenn herunten 13 Percent absorbirt werden, jeder Meter oben mindestens ebensoviel absorbiren muss. Es zeigt unsere Tabelle eine Absorption von 13 Percent bei einer Schichtendicke 1·2 (im Mittel von 1·15 bis 1·25), die constatirte atmosphärische Absorption ist aber im Mittel 25 bis 30 Percent in der Schichtendicke 1. Nun ergeben die Messungen der Kohlensäure, wie dieselben nach verschiedenen chemischen Methoden, besonders zahlreich in neuester Zeit gemacht wurden, dass 10.000 Volumtheile Luft gegen 3 Theile von diesem Gase enthalten, d. h., dass (vorausgesetzt eine überall gleiche Zusammensetzung) in der Schichtendicke 1 ungefähr 2·4 Meter CO_2 sind. Es ist also jene Menge CO_2, welche nach dem bisherigen meteorologischen Wissen sich über uns befindet, mehr als ausreichend, die atmosphärische Absorption der Sonnenstrahlung zu erklären.

Die von mir gegebenen Versuche lassen noch viel zu wünschen übrig; ich bin daher sehr erfreut, durch die liebenswürdige Zuvorkommenheit der Direction der k. k. Centralanstalt für Meteorologie in die Lage versetzt worden zu sein, diese Experimente im Grossen, d. i. mit viel längeren Experimentirröhren wiederholen zu können. Mir handelt es sich dabei weniger um eine Bestätigung meiner Ansicht, die, wie ich glaube, bereits durch obige Beobachtungen ganz ausser Zweifel gesetzt wurde, ich werde vielmehr auf diese Weise den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre zu bestimmen versuchen. Es lassen sich aber jetzt bereits die obigen Zahlen benützen, um die Art dieser Rechnung und ihre Bedeutung zu zeigen.

Von den vielen Formeln über den Zusammenhang der Strahlungsintensität I und der Schichtendicke E der durchstrahlten Atmosphäre ist wohl die genaueste die von Radau[1],

$$I = A_0 + A\,(b)^E,$$

wo A_0, A und b durch Versuche zu bestimmende Constanten sind. Diese Constanten müssen bei einer genauen Rechnung durch Beobachtungen an ein und demselben Tage wie x gefunden

[1] Actinometrie, pag. 25.

werden. Für diese gegenwärtige Schätzung benütze ich die von Radau aus Versuchen von Quetelet berechneten Constanten, z. B. die vom 15. August 1842[1]

$$A_0 = 0.230 \qquad A = 1.33 \qquad b = \frac{2}{3}.$$

Die Strahlung an der Erdoberfläche nach Durchsetzung der Schichtendicke 1·2 ist dann

$$0.230 + 1.33 \left(\frac{2}{3}\right)^{1\cdot2} = 1\cdot048.$$

Von diesen 1·048 werden nun in 1·05 Meter CO_2 13 Percent absorbirt, wonach noch 0·912 überbleibt. Ebenderselbe Werth wird bei der Schichtendicke z erreicht in der Gleichung

$$0\cdot912 = 0.230 + 1.33 \left(\frac{2}{3}\right)^{z},$$

woraus wir $z = 1\cdot6$ bestimmen. Wenn also die Schichtendicke von 1·2 auf 1·6 steigt, ist der Effect derselbe, wie bei Einschaltung von 1·05 Meter CO_2. Ich habe also

$$1\cdot05 : 0\cdot4 = 2\cdot62$$

Meter Kohlensäure in der Schichtendicke 1. Nun ist beim Normalbarometerstand die Länge der homogenen Luftschicht $(76 \times 13\cdot596) : 0\cdot00129 = 801000$ Cm.

Es sind also in 8010 Meter Luft 2·62 Meter Kohlensäure oder in 10.000 Volumtheilen Luft 3·27 Theile CO_2.

Ich verzichte darauf, weitere Beispiele vorzuführen, ich habe deren mehrere gerechnet, und mir dabei die Überzeugung verschafft, dass diese Art von Beobachtung bei genauerem Verfahren Zahlen liefern wird, welche an Genauigkeit die durch chemische Analyse gewonnenen übertreffen dürften.

Es ist ferner stets auf einen gewissen Zusammenhang zwischen Feuchtigkeit und Absorption hingewiesen worden. Es scheint damit trotz manchen nicht zustimmenden Beobachtungen (ich erinnere besonders an die von Forbes[2] am Gipfel des Faulhorn) seine Richtigkeit zu haben. Im grossen Ganzen hält Feuchtigkeit und Absorptionsfähigkeit gleichen Schritt.[3] Ich vermuthe

[1] A. o. O. pag. 57.

[2] Phil. Trans. 1842.

[3] Der Grund davon liegt an sehr klaren, schönen Tagen nur zum geringsten Theile in der Bildung von unsichtbaren Wasserbläschen. Dass Wasser strahlende Wärme absorbirt, ist sicher. Desains zeigte, dass bei

nun bei der Fortsetzung dieser Arbeit zu finden, dass die Absorption der Sonnenstrahlung in einer mit CO_2 gefüllten Röhre um so stärker wird, je geringer der Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist; ein Blick auf die Schlusstabelle zeigt die Wahrscheinlichkeit dieserVermuthung. Danach bestünde ein Zusammenhang zwischen der Feuchtigkeit und dem Kohlensäuregehalt der Luft, und das dürfte ein Grund mehr sein, warum man solange an eine Absorptionskraft des Wasserdampfes geglaubt hat. Je mehr Wasserdampfmoleküle in der Luft, desto mehr Kohlensäure, welch' letztere jedoch die Absorption bewirkt. Physikalisch ist es ganz begreiflich, dass das vom Wasser zwischen den Molekülen absorbirte Gas beim Verdampfen in Freiheit gesetzt wird.

Diese Methode der Kohlensäurebestimmung hat den ungemeinen Vortheil, dass sie durch locale Schwankungen des CO_2-Gehaltes gar nicht alterirt wird; sie gibt das Mittel für eine sehr grosse Strecke.

Diese Methode erlaubt aber ferner noch, den CO_2-Gehalt in Regionen zu messen, wo nie eine directe Bestimmung wird möglich sein. Dasselbe Verfahren gibt mir nämlich auf einem hohen Berge den Gehalt der Luftschichte über mir. Je höher, desto grösser wird die Genauigkeit, da eventuelle Fehler wegen Unreinigkeit der Atmosphäre Staub, Bakterien u. dgl., immer un wahrscheinlicher werden. Es wäre dies ein eben so einfaches als sicheres Mittel, die Angaben von Schlagintweit und Frankland wonach der Kohlensäuregehalt mit der Höhe steigt, zu prüfen. Durch die Differenz einer Messung oben und unten erhalte ich den Werth für die zwischenliegende Schichte, und kann so für jede beliebige Höhe unserer Atmosphäre den Kohlensäuregehalt bestimmen.

Wien, Physikalisches Institut.

Äthyläther und Formyläther die Absorptionsfähigkeit nicht vom Aggregatzustande abhänge (C. R. 1867, I); ebenso dass Wasser die Sonnenstrahlung in beträchtlicher Menge verschlucke (C. R. 1875 I). Daraus einen Schluss auf das Verhalten des Wasserdampfes zu ziehen, scheint mir unberechtigt.

Auch glaube ich die Lamansky'schen Risse im Wärmespectrum der Sonne (Pogg. Ann. CLXIV), die übrigens nur einen sehr kleinen Percentsatz an Absorption repräsentiren, und die diesbezüglichen Experimente von Desains (C. R. 1875. II) nimmer in Beziehung zu Wasserdampf bringen zu dürfen.

Über die Beziehung der täglichen und jährlichen Schwankung der Temperatur zur eilfjährigen Sonnenfleckenperiode.

Von J. Liznar,
Adjuncten an der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus.

(Mit 2 Tafeln.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. October 1880.)

Die seit ungefähr $2^1/_2$ Jahrhunderten angestellten Beobachtungen der Sonnenflecken beweisen, dass Änderungen an der Oberfläche der Sonne vor sich gehen. Da die meteorologischen Erscheinungen unserer Atmosphäre, namentlich aber die Temperaturerscheinungen direct von der Sonne abhängen, so hat man schon vor langer Zeit angefangen, einen Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen zu suchen. Doch erst der neuesten Zeit blieb es vorenthalten entsprechende Änderungen in unserer Atmosphäre nachzuweisen; und wenn auch viele in dieser Beziehung unternommene Arbeiten nicht das erhoffte Resultat ergaben, so hatte man den Muth doch nicht aufgegeben, und gründliche Forschungen belehrten uns, dass die gemachte Voraussetzung eines Zusammenhanges vollkommen berechtigt war. Die gründlichste und in dieser Beziehung epochemachende Arbeit von Dr. Köppen „Über mehrjährige Perioden der Witterung, insbesondere über die eilfjährige Periode der Temperatur" (Zeitschrift der österreichischen Gesellschaft für Meteorologie, Bd. VIII)[1] weist thatsächlich nach, dass die mittlere Temperatur in den unteren Schichten der Atmosphäre eine eilfjährige Periode befolgt, dass den Jahren mit Fleckenmaximis ein Minimum, jenen mit Fleckenminimis dagegen ein Maximum der Temperatur entspricht. Die Wendepunkte beider Curven fallen jedoch nicht zusammen, vielmehr ist ein Unterschied zwischen den Tropen und den ektropischen Zonen auffallend bemerk-

---

[1] Im XV. Bd. der genannten Zeitschrift liefert Dr. Köppen eine Fortsetzung dieser Untersuchung bis 1878.

bar; es treten nämlich in den ersteren die Wendepunkte der Temperatur früher, in den letzteren später ein als jene der Sonnenfleckencurve, und zwar um so später, je weiter wir uns den Polen nähern. Was den Grund der Temperaturänderung anbelangt, so sind die Ansichten sehr verschieden. Manche Gelehrte nehmen an, dass die Sonne beim Fleckenmaximum ein Maximum, beim Fleckenminimum ein Minimum der Wärme ausstrahle; dagegen gibt es Andere, welche gerade das Gegentheil behaupten. Dr. Köppen sagt diesbezüglich in der citirten Abhandlung Folgendes:[1] „Die beiden Erscheinungen (Sonnenflecken- und Temperaturänderungen) hängen offenbar zusammen, welcher Art indessen dieser Zusammenhang ist, das kann gegenwärtig noch nicht bestimmt ausgesprochen werden. Klar ist nur, dass die Sonnenflecken dabei nicht direct durch die Verdunkelung eines Theiles der Sonnenscheibe, also als partielle Finsternisse, bei unveränder-tem Strahlungsvermögen des Restes derselben wirken; denn, da die Temperatur der Erdoberfläche eine Summationsfunction der Sonnenstrahlung ist, so muss die Veränderung in diesem Resultate nothwendig später eintreten, als die Änderung in der Ursache (der Strahlungsintensität). Die Anzahl der Sonnenflecke — und also auch wohl deren Gesammtfläche — erreicht aber ihr Minimum und Maximum erst nach den entsprechenden Wendepunkten in der Temperatur der tropischen Länder.“ Und weiter unten sagt er: „Näher scheint mir jedoch, nach den Daten der in vorliegender Arbeit gegebenen Tabellen, die Voraussetzung zu liegen, dass die Temperatur der Sonnenoberfläche, aus noch unbekannten Ursachen, ein bis zwei Jahre vor dem Minimum der Sonnenflecken am höchsten sei, wobei die Sonnenflecken — als Schollen festgewordener Stoffe auf der glühendflüssigen Sonnenkugel gedacht, immer mehr abnehmen und die Temperatur der Erdoberfläche wächst. Dass die Flecken so viel Zeit zum Schmelzen brauchen, dass ihr Minimum erst nach dem Temperaturmaximum an der Erdoberfläche (in den Tropen) eintrifft — welches doch auch gewiss gegen das Maximum der Temperatur auf der Sonnenoberfläche verspätet ist — kann uns nicht allzusehr wundern, wenn wir die ungeheueren Dimensionen vieler Flecke beachten.“ Wir

---

[1] Pag. 263.

sehen hieraus, dass auch Dr. Köppen der Ansicht sich zuneigt, dass die Sonne zur Zeit der Fleckenminima mehr, zur Zeit der Fleckenmaxima aber weniger Wärmestrahlen aussendet; mit dem Unterschiede, dass er das Maximum und Minimum der Strahlung nicht mit dem Minimum und Maximum der Sonnenflecke zusammenfallend, sondern den betreffenden Wendepunkten vorangehend denkt.

Wir werden im Nachfolgenden Gelegenheit haben, die Hypothesen näher zu beleuchten und zu zeigen, dass aus den bisherigen Kenntnissen über diese Erscheinungen auf die wirkende Ursache nicht geschlossen werden könne. Wenn eine Einwirkung der Sonnenflecken auf unsere Atmosphäre vorhanden ist — und dass dies der Fall, ist wohl erwiesen — so muss sich dieselbe in den Temperaturänderungen am deutlichsten offenbaren. Bisher ist aber nur die Änderung der mittleren Temperatur unzweifelhaft nachgewiesen worden; es schien mir desshalb von Interesse, zu untersuchen, ob nicht auch die tägliche und jährliche Schwankung der Temperatur eine dem Sonnenfleckenstande entsprechende Periode zeigen würde.[1] Die in dieser Hinsicht unternommene Arbeit theile ich hier mit.

A. Tägliche Temperaturschwankung.

Nimmt man an — und das ist das Nächstliegende — die Intensität der Sonnenstrahlung ändere sich mit dem Fleckenstande, und zwar entspreche einem Maximum der Flecken ein Minimum, einem Minimum der Flecken ein Maximum der Strahlung, so kann man dann folgern, dass auch die tägliche Schwankung der Temperatur einer Änderung unterliegt, so dass ein Maximum derselben zur Zeit des Minimums, ein Minimum derselben dagegen zur Zeit des Maximums der Flecken auftritt. Denn gerade so wie die tägliche Temperaturänderung im Sommer, wo die Strahlung stärker ist, grösser sich zeigt als im Winter bei geringerer Strahlung, ebenso müsste ein Unterschied in den Jahresmitteln derselben bei verschiedenem Fleckenstande sich zeigen.

[1] Die tägliche Schwankung ist für Kew von Stewart auf ihren Zusammenhang mit der Periode der Sonnenflecken untersucht worden, doch gelangt der Verfasser zu keinem entscheidenden Resultate (Proceedings of the R. Society Vol. XXV. May 1876); die jährliche Temperaturschwankung für Leipzig wurde von Dr. Hahn bearbeitet.

Von dieser Idee geleitet, unternahm ich es, für mehrere Stationen, soweit mir das Material zu Gebote stand, die mittlere tägliche Schwankung zu berechnen. Leider ist das für diese Untersuchung vorhandene Material sehr spärlich, da längere Reihen von stündlichen oder mehrstündigen Beobachtungen von nur wenigen Orten publicirt sind. Eine Schwierigkeit bei dieser Untersuchung bildet ferner jede Veränderung in der Aufstellung des Thermometers, da hiedurch der Werth der täglichen Schwankung geändert, und die Reihe unterbrochen wird.

Sehr bedauern muss ich, dass mir mehrjährige Temperaturbeobachtungen aus den Tropen nicht zugänglich waren, weil sich die Erscheinung hier am schönsten zeigen müsste.

Die Stationen, deren Beobachtungen benützt wurden, sind folgende:

Name des Ortes	Länge v. Gr.		Breite	
Petersburg	30°	16′	59°	56′
Katharinenburg	60	38	56	49
Barnaul	83	47	53	20
Prag	14	25	50	5
Časlau	15	22	49	57
Brünn	16	36	49	11
Wien	16	22	48	14
Kremsmünster	14	8	48	4
Triest	13	36	45	39
Rom	12	25	41	54
Calcutta	88	20	22	38
Batavia	106	53	— 6	9
Hobarton	147	28	—42	53

Die mittlere tägliche Schwankung für jeden Monat wurde entweder aus den stündlichen oder Stundenbeobachtungen gesucht, und das Mittel der 12 Monatwerthe als mittlere jährliche Schwankung für das betreffende Jahr eingetragen.

So ist der Werth der täglichen Schwankung abgeleitet worden bei

Wien, aus dem täglichen Gange,

Prag, Brünn, Časlau, } aus der Differenz 2^h p. m.— 6^h a.m.

Triest, aus der Differenz 2^h p.m.—7^h a.m.

Rom, „ „ „ 3^h p.m.—7^h a.m.

Petersburg, aus dem täglichen Gange.

Katharinenburg, aus dem mittleren täglichen Gange in jedem Jahre, ausgenommen die Stunden 7^h p.m.—2^h a.m. Gött. Zeit.

Barnaul, aus dem täglichen Gange, ausgenommen 7^h p.m.—2^h a. m. Göt. Zeit.

Hobarton, Batavia, } aus dem täglichen Gange.

Calcutta aus der Differenz 16^h—4^h.

Kremsmünster, aus dem mittleren Maximum und Minimum.

In Tabelle I sind die mittleren täglichen Schwankungen für die betreffenden Jahre und Orte eingetragen. Um kürzere Änderungen theilweise auszugleichen, habe ich nach dem von Vielen benützten Vorgange, für jedes Jahr das Mittel aus diesem dem vorhergehenden und nachfolgenden gebildet, und die so erhaltenen Werthe in Tabelle II eingetragen. Tabelle III enthält die Differenzen dieser Werthe gegen die Mittel aller Jahre. Zur Vergleichung dieser Daten mit dem Verlaufe der Sonnenfleckencurve sind die Wolf'schen Relativzahlen den in Betracht gezogenen Jahren beigesetzt.

Betrachtet man die Zahlen der Tabelle II oder noch besser jene der Tabelle III, so sieht man bei jeder der angeführten Stationen die Veränderung in der mittleren täglichen Schwankung von einem Wendepunkte der Sonnenfleckencurve bis zum nächsten sehr deutlich ausgeprägt. Am schönsten lässt sich diese Erscheinung bei Wien verfolgen. Selbst bei St. Petersburg treten die Unterschiede deutlich zu Tage, doch fallen die Wendepunkte mit jenen der Sonnenfleckencurve nicht zusammen, wie es auch bei Stationen in höheren Breiten nicht anders zu erwarten ist. Auch diese Erscheinung wird, wie dies für die mittlere Temperatur ausgesprochen worden ist, mit zunehmender Breite immer undeutlicher, bis sich endlich keine Gesetzmässigkeit mehr zeigen dürfte.

Aus niederen Breiten habe ich leider nur die Beobachtungen von Batavia und Calcutta und das mit nur wenigen Jahren benützen können, doch zeigen auch diese Orte die Erscheinung der Veränderung in der täglichen Schwankung sehr deutlich.

I. Tägliche Schwankung der Temperatur.

	Sonnenfl. Rel. Zahl	Wien	Prag	Brünn	Časlau	Triest	Rom	Petersburg	Kathar.-Burg	Barnaul	Batavia	Hobarton	Kremsmünster
1837	136·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·55
1838	104·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·37
1839	83·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·38
1840	61·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6·32
1841	38·5	—	—	—	—	—	—	3·80	—	—	—	15·82	5·75
1842	23·0	—	—	—	—	—	—	3·67	4·94	6·38	—	12·74	5·76
1843	13·1	—	—	—	—	—	—	3·55	5·05	7·76	—	13·05	6·06
1844	19·3	—	—	—	—	—	—	3·47	5·89	6·97	—	12·02	6·10
1845	38·3	—	—	—	—	—	—	3·53	4·60	6·60	—	12·54	5·80
1846	59.6	—	—	—	—	—	—	3·26	4·34	6·40	—	11·78	5·54
1847	97·4	—	—	—	—	—	—	3·21	5·13	5·22	—	11·94	4·89
1848	124·9	—	5·65	—	—	—	—	3·38	5·06	5·73	—	—	5·62
1849	95·4	—	5·31	—	—	—	—	3·74	4·39	6·18	—	—	5·49
1850	69·8	—	5·25	—	—	—	—	3·50	4·93	6·15	—	—	4·68
1851	63·2	—	4·66	—	—	—	—	3·61	4·94	5·18	—	—	5·08
1852	52·7	—	5·96	5·58	—	—	—	3·67	5·02	6·01	—	—	—
1853	38·5	—	4·85	4·92	—	—	—	3·43	4·71	5·79	—	—	—
1854	21·0	5·68	5·46	5·61	4·47	—	—	3·57	5·15	5·88	—	—	—
1855	7·7	5·69	5·34	5·86	4·38	—	—	3·50	5·06	6·17	—	—	—
1856	5·1	6·45	5·86	6·15	4·75	2·38	—	3·40	—	5·64	—	—	—
1857	22·9	6·11	6·01	5·94	4·87	2·75	—	3·18	—	5·97	—	—	—
1858	56·2	5·93	5·98	6·00	5·29	2·60	—	3·35	—	—	—	—	—
1859	90·3	5·60	4·54	5·59	4·52	2·50	—	3·02	—	—	—	—	—
1860	94·8	5·44	4·95	5·35	4·25	2·46	—	3·28	—	—	—	—	—
1861	77·7	6·45	4·03	6·33	4·71	2·53	—	3·04	—	—	—	—	—
1862	61·0	6·54	4·63	6·00	5·01	2·31	6·02	3·43	—	—	—	—	—
1863	45·4	6·85	4·45	6·57	4·87	2·59	6·68	—	—	—	—	—	—
1864	45·2	6·11	5·09	5·98	4·72	2·80	6·01	—	—	—	—	—	—
1865	31·4	6·63	6·25	6·28	5·55	3·05	6·35	—	—	—	—	—	—
1866	14·7	6·80	5·59	6·17	4·85	3·60	6·39	—	—	—	6·22	—	—
1867	8·8	5·80	4·83	5·30	3·96	3·45	6·16	—	—	—	5·77	—	—
1868	36·8	6·29	5·79	6·35	5·10	3·06	6·05	—	—	—	6·26	—	—
1869	78·6	6·33	4·43	6·25	4·84	2·17	6·18	—	—	—	6·13	—	—
1870	131·8	5·80	5·25	6·11	4·20	2·52	5·91	—	—	—	5·86	—	—
1871	113·8	6·03	5·54	5·82	4·63	2·21	6·23	—	—	—	5·82	—	—
1872	99·7	—	5·48	5·56	4·45	—	6·07	—	—	—	5·93	—	—
1873	67·7	—	5·57	—	—	—	6·68	—	—	—	6·22	—	—
1874	43·1	—	5·81	—	—	—	6·61	—	—	—	5·79	—	—
1875		—	5·52	—	—	—	6·29	—	—	—	6·29	—	—

II. Tägliche Temperaturschwankung
(ausgeglichen).

	Sonnenfl. Rel. Zahl	Wien	Prag	Brünn	Časlau	Triest	Rom	Petersburg	Kathar.-Burg	Barnaul	Batavia	Hobarton	Kremsmünster
1837	136·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1838	104·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·43
1839	83·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·69
1840	61·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5 82
1841	38·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5·94
1842	23·0	—	—	—	—	—	—	3·67	—	—	—	13·87	5·86
1843	13·1	—	—	—	—	—	—	3·56	5.29	7·04	—	12·60	5·97
1844	19·3	—	—	—	—	—	—	3·52	5·18	6·67	—	12·54	5·99
1845	38·3	—	—	—	—	—	—	3·42	4 94	6 66	—	12·11	5·81
1846	59·6	—	—	—	—	—	—	3·33	4·69	6·07	—	12·09	5·41
1847	97·4	—	—	—	—	—	—	3·28	4·84	5·78	—	—	5·35
1848	124·9	—	—	—	—	—	—	3·44	4·86	5·71	—	—	5 33
1849	95·4	—	5·40	—	—	—	—	3·54	4·79	6·02	—	—	5·29
1850	69·8	—	5·07	—	—	—	—	3·62	4·75	5·84	—	—	5·08
1851	63·2	—	5·29	—	—	—	—	3·59	4·96	5 78	—	—	—
1852	52·7	—	5·16	—	—	—	—	3·57	4·89	5·63	—	—	—
1853	38·5	—	5·42	5·37	—	—	—	3·56	4·96	5·89	—	—	—
1854	21·0	—	5·22	5·46	—	—	—	3·50	4·97	5·95	—	—	—
1855	7·7	5·94	5·55	5·87	4·53	—	—	3·49	5·04	5·90	—	—	—
1856	5·1	6·08	5·74	5·98	4·67	—	—	3·36	—	—	—	—	—
1857	22·9	6·16	5·95	6·03	4·97	2·58	—	3·31	—	—	—	—	—
1858	56·2	5·88	5·51	5·84	4·89	2·62	—	3·18	—	—	—	—	—
1859	90·3	5·66	5·16	5·65	4·69	2·52	—	3·22	—	—	—	—	—
1860	94·8	5·83	4·51	5·76	4·49	2·50	—	3·11	—	—	—	—	—
1861	77·7	6 14	4·54	5·89	4·66	2·43	—	3·25	—	—	—	—	—
1862	61·0	6·61	4·37	6·30	4·86	2·48	—	—	—	—	—	—	—
1863	45·4	6·50	4·59	6·18	4·87	2·57	6·24	—	—	—	—	—	—
1864	45·2	6·53	5·26	6·28	5·05	2·81	6·35	—	—	—	—	—	—
1865	31·4	6·51	5·64	6·14	5·04	3·15	6·25	—	—	—	—	—	—
1866	14·7	6·08	5·49	5·92	4·79	3 37	6·30	—	—	—	—	—	—
1867	8·8	6·30	5·40	5·94	4·64	3·37	6·20	—	—	—	6·08	—	—
1868	36·8	6·14	5·02	5·97	4·63	2·89	6·13	—	—	—	6·05	—	—
1869	78·6	6·14	5·16	6·24	4·71	2·58	6·05	—	—	—	6·08	—	—
1870	131·8	6·05	5·07	6·06	4·56	2·30	6 11	—	—	—	5·99	—	—
1871	113·8	—	5·42	5·83	4·43	—	6·07	—	—	—	5·87	—	—
1872	99·7	—	5·53	—	—	—	6·33	—	—	—	5·99	—	—
1873	67·7	—	5·62	—	—	—	6·45	—	—	—	5·98	—	—
1874	43·1	—	5·63	—	—	—	6·53	—	—	—	6·10	—	—
1875	—	—	5·55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

III. Tägliche Temperaturschwankung.

(Differenz gegen das Mittel.)

	Sonnenflecken. Rel. Zahl	Wien	Prag	Brünn	Časlau	Triest	Rom	Petersburg	Katharinenburg	Barnaul	Batavia	Hobarton	Calcutta	Kremsmünster
1837	136·9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1838	104·1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—0.18
1839	83·4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·08
1840	61·8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·21
1841	38·5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0·33
1842	23·0	—	—	—	—	—	—	0·24	—	—	—	1·23	—	0·25
1843	13·1	—	—	—	—	—	—	0·13	0·35	0·97	—	—0·04	—	0·36
1844	19·3	—	—	—	—	—	—	0·09	0·24	0·60	—	—0·10	—	0·38
1845	38·3	—	—	—	—	—	—	—0·01	0·00	0·59	—	—0·53	—	0·20
1846	59·6	—	—	—	—	—	—	—0.10	—0·28	0·00	—	—0·55	—	—0·20
1847	97.4	—	—	—	—	—	—	—0·15	—0·10	—0·29	—	—	—	—0·26
1848	124·9	—	—	—	—	—	—	0·01	—0·08	—0·36	—	—	—	—0·28
1849	95·4	—	0·13	—	—	—	—	0·11	—0·15	0·05	—	—	—	—0·32
1850	69·8	—	—0·20	—	—	—	—	0·19	—0·19	—0·23	—	—	—	—0·53
1851	63·2	—	—0·02	—	—	—	—	0·16	0·02	—0·29	—	—	—	—
1852	52·7	—	—0·11	—	—	—	—	0·14	—0·05	—0·44	—	—	—	—
1853	38·5	—	0·25	0·56	—	—	—	0·13	0·02	—0·18	—	—	—	—
1854	21·0	—	—0·05	0·47	—	—	—	0·07	0·03	—0·12	—	—	—	—
1855	7·7	—0·22	0·28	0·06	—0·20	—	—	0·06	0·10	—0·17	—	—	—	—

	Sonnenflecken. Rel. Zahl	Wien	Prag	Brünn	Časlau	Triest	Rom	Petersburg	Katharinenburg	Barnaul	Batavia	Hobarton	Calcutta	Kremsmünster
1856	5·1	—0·08	0·47	—0·05	—0·06	—	—	0·07	—	—	—	—	—	—
1857	22·9	0·00	0.68	0·10	0·24	0·04	—	—0·12	—	—	—	—	—	—
1858	56·2	—0·28	0·24	—0·09	0·16	0·08	—	—0·25	—	—	—	—	—	—
1859	90·3	—0·50	—0·11	—0·28	—0·04	—0·02	—	—0·21	—	—	—	—	—	—
1860	94·8	—0·33	—0·76	—0·17	—0·24	—0·04	—	—0·32	—	—	—	—	—	—
1861	77·7	—0·02	—0·73	—0·04	—0·07	—0·11	—	—0·18	—	—	—	—	—	—
1862	61·0	0·45	—0·90	0·37	0·13	—0·06	—	—	—	—	—	—	—	—
1863	45·4	0·34	—0·68	0·25	0·14	0·03	—0·01	—	—	—	—	—	—	—
1864	45·2	0·37	—0·01	0·35	0·32	0·27	0·10	—	—	—	—	—	—	—
1865	31·4	0·35	0·37	0·21	0·31	0·61	0·00	—	—	—	—	—	—	—
1866	14·7	—0·08	0·22	—0·01	0·06	0·83	0·05	—	—	—	—	—	—	—
1867	8·8	0·14	0·13	0·02	0·09	0·83	—0·05	—	—	—	0·06	—	—	—
1868	36·8	—0·02	—0·25	0·04	—0·10	0·35	—0·12	—	—	—	0·03	—	—	—
1869	78·6	—0·02	—0·11	0·31	—0·02	0·04	—0·20	—	—	—	0·06	—	—0·06	—
1870	131·8	—0·11	—0·20	0·13	—0.17	—0·24	—0·14	—	—	—	—0·03	—	—0·23	—
1871	118·8	—	0·15	—0·10	—0·30	—	—0.18	—	—	—	—0·15	—	—0·11	—
1872	99·7	—	0·26	—	—	—	0·08	—	—	—	—0·03	—	—0·13	—
1873	67·7	—	0·35	—	—	—	0.20	—	—	—	0·04	—	0·27	—
1874	43·1	—	0·36	—	—	—	0·28	—	—	—	0·08	—	—	—
1875	—	—	0·28	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Um aus dem vorhandenen Materiale wenigstens für eine Sonnenfleckenperiode die entsprechende Curve der Temperaturschwankung ableiten zu können, habe ich aus Tabelle I das Mittel der Werthe für Wien, Prag, Časlau, Brünn und Triest gebildet; die so erhaltenen Mittel auf die früher angegebene Weise ausgeglichen, zeigen folgende Werthe der täglichen Schwankung:

1857	58	59	60	61	62	63	64	1865
5·09	4·95	4·71	4·66	4·71	4·94	4·96	5·16	5·26

1866	67	68	69	1870
5·20	5·11	4·94	4·93	4·86.

Die nach diesen Daten gezeichnete Curve (Taf. I) zeigt für die Minima der täglichen Schwankung in den Jahren 1859—1860 und 1870—1871 eine sehr gute Übereinstimmung mit den entsprechenden Wendepunkten der Sonnenfleckencurve, das Maximum der täglichen Schwankung eilt aber dem Minimum der Flecken um ungefähr 2 Jahre voraus.[1] (Siehe die Tafel, wo die ausgezogene Curve die Änderung der täglichen Temperaturschwankung, die gestrichelte aber jene der Sonnenfleckenrelativzahlen darstellt.)

Wenn das vorstehende Resultat auch nur aus Daten weniger Orte abgeleitet und nur eine Periode der Sonnenflecken umfasst, so ist doch die Übereinstimmung so gross, dass eine Zufälligkeit wohl ausgeschlossen werden muss. Es wäre sehr wünschenswerth, wenn stündliche oder mehrstündige Beobachtungsreihen in der angegebenen Weise untersucht werden möchten. Ich hege die Überzeugung, dass bei Verwendung der Aufzeichnungen vieler Orte, die Curve der täglichen Schwankung einen Verlauf zeigen wird, der den Einfluss der Sonnenflecken deutlicher oder mindestens ebenso deutlich charakterisirt, als jener der Curve mittlerer Temperatur.

B. Jährliche Temperaturschwankung.

Dieses Element ist in neuester Zeit von Dr. Hahn untersucht worden. Im XIII. Bande der Zeitschrift der österr. Gesell-

[1] Nach dem im Anfange Angeführten wissen wir, dass Dr. Köppen ein analoges Verhalten der Curve der mittleren Temperatur für die Tropen fand.

schaft für Meteorologie befindet sich eine Abhandlung vom genannten Autor: „Sonnenflecken und jährliche Temperaturschwankung“, worin derselbe aus den Leipziger Beobachtungen (1830—1877) nachzuweisen sucht, dass den Jahren mit tiefster Temperatur die grösste, jenen mit höchster dagegen die kleinste jährliche Schwankung entspricht. Da die aus Beobachtungen nur einer Station abgeleiteten Resultate immer weniger Vertrauen verdienen als solche, wo man Daten mehrerer Stationen in Rechnung bringt, habe ich die Beobachtungen einiger Stationen einer ganz ähnlichen Rechnung unterzogen und fand das von Dr. Hahn abgeleitete Resultat auf das Schönste bestätigt.

Bekanntlich haben jene Forscher, welche die Temperaturbeobachtungen aus dem vorigen Jahrhunderte auf die eilfjährige Periode untersucht haben, gefunden, dass in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhundertes eine vollständige Umkehr der Beziehung zwischen Sonnenflecken und Temperatur stattgehabt hatte. Um auch diese Erscheinung durch Vergleichung der jährlichen Temperaturschwankungen verfolgen zu können, habe ich die längste mir zugängliche Reihe von Temperaturbeobachtungen, d. s. jene von Paris (1699—1873), in diese Untersuchung einbezogen. Das benützte Material theile ich in drei Reihen: eine von 1699—1781, die zweite 1778—1841 und endlich die dritte 1841—1873.

Die Daten der ersten Reihe sind dem „Annuaire de l'observatoire de Montsouris pour l'an 1878“ entnommen. Die zweite Reihe umfasst die Daten der folgenden fünf Stationen: Wien, Prag, Kremsmünster, Mailand und Paris. Die Daten der ersten vier Orte sind dem I. Bande der Jahrbücher der k. k. Centralanstalt, jene von Paris dem genannten Annuaire entnommen.

Die dritte Reihe endlich enthält die Daten von

Wien, Prag, Kremsmünster, } nach den Jahrbüchern der k. k. Centralanstalt, wobei für einige Jahre die Daten für Prag den von der Prager Sternwarte herausgegebenen Jahrbüchern, für Kremsmünster den von Reslhuber publicirten Jahresübersichten entnommen werden mussten.

Triest, nach einer im Jahrbuche 1872 publizirten Zusammenstellung vom Herrn Vicedirector Osnaghi.

Bodenbach, nach einer im selben Jahrbuche enthaltenen Zusammenstellung von Dr. Kostlivy.

Genf, aus den „Nouvelles études sur le climat de Genève par E. Plantamour, 1876“.

Die folgenden Tabellen enthalten die den Stationen entsprechenden jährlichen Schwankungen. Die Rubrik „Mittel“ enthält den mittleren Werth der Schwankung aller Orte; die Rubrik „ausgeglichenes Mittel“ ist auf die schon früher besprochene Art (je 3 Jahre zu einem Mittel vereinigt) berechnet worden. Ferner sind in der zweiten Rubrik die Wolf'schen Relativzahlen nach Nr. L seiner astronomischen Nachrichten zur Vergleichung beigesetzt. Sämmtliche Daten sind in Celsius-Graden gegeben.

Zur Veranschaulichung des Ganges der jährlichen Temperaturschwankung, sind in Tafel II die Daten der letzten Rubrik als Ordinaten eingetragen; die diese verbindende Curve zeigt im Vergleich mit der Curve der Sonnenflecken im Anfange des XVII. Jahrhundertes bis in die 50ger Jahre hinein, dann von den 20ger Jahren dieses Jahrhundertes bis 1872[1] eine sehr schöne Übereinstimmung. So zeigt z. B. die erste Reihe als Minimumsepochen die Jahre:

Sonnenflecken	Temperaturschwankung
1698	1699?
1712	1708
1723	1723
1734	1734
1745	1744

Die Maxima treten auf:

Sonnenflecken	Temperaturschwankung
1705	1705
1718	1719
1727	1730
1739	1741
1750	1748

[1] Nur die 50ger Jahre zeigen eine Unregelmässigkeit, was aber nach Wolf auch die Sonnenfleckenrelativzahlen darbieten.

Tabelle I.

Jährliche Schwankung der Temperatur.

Zu Paris.

Jahr	*R*	Schwkg.	Ausgegl. Schwkg.	Jahr	*R*	Schwkg.	Ausgegl. Schwkg.
1699		31·2	—	1741		42·5	45·4
1700		30·2	29·0	1742		52·7	45·3
1701		25·5	31·9	1743		40·6	45·0
1702		39·9	31·2	1744		41·8	42·8
1703		28·3	36·3	1745	Min.	44·6	43·4
1704		40·6	35·6	1746		43·7	46·2
1705	Max.	38·0	41·0	1747		50·3	48·3
1706		44·3	40·0	1748		50·9	49·2
1707		37·7	37·2	1749	80·9	46·5	46·8
1708		29·6	35·7	1750	83·4	43·1	46·3
1709		39·9	37·7	1751	47·7	49·4	44·7
1710		43·7	39·8	1752	47·8	41·6	46·7
1711		35·9	38·5	1753	30·7	49·0	47·1
1712	Min.	35·8	36·5	1754	12·2	50·6	55·0
1713		37·7	37·7	1755	9·6	50·3	49·0
1714		38·7	38·9	1756	10·1	46·2	49·1
1715		40·2	40·5	1757	32·4	50·8	48·3
1716		42·5	39·6	1758	47·6	48·0	46·7
1717		36·2	40·2	1759	54·0	41·2	43·1
1718	Max.	41·8	39·3	1760	62·9	(40·0)	40·4
1719		39·9	40·6	1761	85·8	39·9	42·2
1720		40·0	39·3	1762	61·1	46·8	46·1
1721		38·0	37·1	1763	45·1	51·5	47·3
1722		33·3	37·6	1764	36·3	43·7	48·2
1723	Min.	41·5	36·5	1565	20·9	49·3	48·0
1724		34·6	37·3	1766	11·4	50·9	49·7
1725		35·8	37·1	1767	37·8	48·8	50·0
1726		40·9	38·0	1768	69·8	50·3	47·4
1727	Max.	37·4	38·6	1769	106·1	43·1	45·7
1728		37·4	41·2	1770	100·8	43·7	45·1
1729		48·7	41·3	1771	81·6	48·5	47·1
1730		37·7	43·2	1772	66·5	(43·6)	47·4
1731		43·1	39·5	1773	34·8	50·0	45·4
1732		37·6	38·9	1774	30·6	42·5	46·6
1733		35·9	36·8	1775	7·0	(47·3)	47·3
1734	Min.	36·9	35·8	1776	19·8	52·2	48·9
1735		34·5	37·5	1777	92·5	(47·1)	47·1
1736		41·0	37·9	1778	154·4	42·1	44·7
1737		38·1	41·2	1779	125·9	45·0	44·3
1738		44·4	40·8	1780	84·8	45·6	43·9
1739	Max.	39·9	41·7	1781	68·1	41·5	—
1740		40·9	41·1				

Tabelle II.
Jährliche Schwankung der Temperatur.

Jahr	R	Wien	Prag	Krems-münster	Mailand	Paris	Mittel	ausgegl. Mittel
1778	154·4	40·0	46·4	48·8	37·3	42·1	42·9	—
1779	125·9	41·3	47·6	57·6	36·9	45·0	45·7	44·9
1780	84·8	41·3	49·3	55·6	38·9	45·6	46·1	44·9
1781	68·1	41·3	52·6	42·5	36·3	41·5	42·8	48·2
1782	38·5	51·3	54·0	70 6	40·8	51·2	55·6	49·5
1783	22·8	46 9	52·8	60·5	34·4	55·4	50·0	52·0
1784	10 2	50·6	56·6	59·3	42·8	42·2	50·3	49·7
1785	24·1	41·9	58·8	65·5	36·8	41·2	48·8	47·6
1786	82·9	43·8	46·4	44·5	41·3	42·1	43·6	44·4
1787	182·0	39·4	42·9	45·8	39·1	36·5	40·7	45·7
1788	130·9	54·6	50·0	60·6	44·0	55·2	52·9	47·6
1789	118·1	49·4	56·1	52·0	42·8	45·3	49·1	47·4
1790	89·9	43·8	39·8	37·1	41 3	39·6	40·3	43 6
1791	66·6	40·0	41·5	48·4	35·6	41·8	41·5	42·5
1792	60·0	45·6	48·9	50·6	38·6	45·1	45·8	46·1
1793	46·9	51·3	61·4	56·3	39·6	46·0	50·9	45·9
1794	41 0	45·3	41·0	41·9	39·1	38·0	41·1	47·8
1795	21·3	48·5	57·4	54·8	43·5	53·0	51·4	45·9
1796	16·0	43·9	49·5	49·4	40·3	42·9	45·2	45·3
1797	6·4	42·3	36·8	43·4	37·1	37·6	39·4	45·5
1798	4·1	54·8	49·3	63·6	42·3	49·4	51·9	46·2
1799	6·8	50·1	45·1	53·3	44·8	43·1	47·3	49·4
1800	15·3	49·6	45·1	54·1	46·9	48·6	48·9	45·7
1801	34·0	43·9	48·4	39·0	34·9	38·1	40·9	46·1
1802	55·0	50·4	53·9	45·9	40·5	51·9	48·5	48·9
1803	71·2	46·9	49·6	47·8	44·4	52·1	48·2	47·3
1804	78·1	46·4	54·9	48·4	34 4	41·5	45·1	45·4
1805	47·6	42·3	51·1	45·6	37·4	38·2	42·9	41·9
1806	28 9	37·3	37·0	36·6	37·9	39·5	37·7	40·8
1807	9·4	41·5	42·0	40·9	36·1	41·0	40·3	42·5
1808	7·7	47·8	55·0	51·9	44·0	48·4	49 4	45·2
1809	2·5	48·9	52·0	50·6	37·8	40·8	46·0	46·4

Jahr	R	Wien	Prag	Krems-münster	Mailand	Paris	Mittel	ausgegl. Mittel
1810	0·0	46·3	45·4	47·6	36·8	43·0	43·8	45·9
1811	1·4	49·4	56·1	51·4	41·0	41·3	47·8	46·0
1812	5·5	50·0	49·5	48·8	39·8	43·4	46·3	44·9
1813	12·8	44·6	42·5	44·3	35·5	36·7	40·7	43·9
1814	14·4	47·4	48·3	49·4	41·5	36·3	44·6	42·2
1815	35·4	43·8	42·3	40·6	38·8	40·3	41·2	42·1
1816	46·4	41·6	41·9	40·9	39·3	38·7	40·5	40·1
1817	41·5	40·8	36·5	40·6	34·8	40·4	38·6	39·7
1818	30·0	40·6	41·4	39·0	37·5	40·9	39·9	40·0
1819	24·2	44·4	43·9	43·4	38·8	37·6	41·6	43·4
1820	15·0	51·5	54·5	50·3	41·8	46·5	48·8	43·7
1821	6·1	43·9	40·0	42·3	34·3	42·6	40·6	44·9
1822	4·0	50·6	47·1	44·5	41·3	42·6	45·2	44·3
1823	1·8	48·6	54·4	46·1	39·9	45·9	47·0	44·0
1824	8·6	45·0	37·4	39·0	37·9	40·0	39·9	43·0
1825	15·6	49·4	39·8	42·1	35·5	44·3	42·2	42·2
1826	36·0	44·0	50·6	47·4	43·5	47·9	46·7	45·9
1827	49·4	48·3	55·9	53·6	40·4	46·5	48·9	46·7
1828	62·5	48·1	50·0	48·5	36·8	39·8	44·6	47·8
1829	67·3	51·3	57·8	51·5	40·3	48·3	49·8	49·8
1830	70·7	56·3	64·3	59·3	47·3	48·2	55·1	50·4
1831	47·8	48·9	50·9	53·1	39·1	39·8	46·4	48·4
1832	27·5	47·5	46·8	42·1	41·1	40·9	43·7	44·5
1833	8·5	51·9	46·6	45·3	34·9	38·3	43·4	42·1
1834	13·2	45·6	42·4	44·8	37·1	36·6	41·3	44·4
1835	56·9	46·4	44·9	44·0	48·3	43·6	45·4	43·6
1836	121·8	42·6	46·3	40·5	47·0	44·3	44·1	44·6
1837	138·2	49·3	43·3	44·8	43·6	40·0	44·2	46·6
1388	103·1	51·0	56·8	46·8	49·3	53·3	51·4	46·9
1839	85·8	45·3	41·3	50·4	47·0	41·4	45·1	48·8
1840	63·2	50·8	52·1	48·0	39·9	46·2	47·4	47·3
1841	36·8	50·5	58·0	49·9	41·8	46·3	49·3	—

Tabelle III.

Jahr	R	Wien	Prag	Krems-münster	Triest	Boden-bach	Genf	Paris	Mittel	ausgegl. Mittel
1841	36·8	50·5	58·0	50·0	35·0	63·8	46·7	46·3	50·0	—
1842	24·2	49·1	47·9	46·0	33·9	55·0	43·7	46·6	46·0	45·3
1843	10·7	37·6	37·3	48·9	33·6	46·4	37·5	38·3	39·9	42·9
1844	15·0	43·6	42·4	41·1	39·5	46·1	46·5	40·1	42·8	43·4
1845	40·1	48·4	57·5	52·3	39·3	56·9	50.2	42·3	47·6	45·5
1846	61·5	46·5	48·8	50·3	35·8	45·7	44·1	50·6	46·0	45·9
1847	98·4	44·8	46·5	45·9	34·8	43·0	51·3	42·4	44·1	45·7
1848	124·8	50·6	51·8	51·1	40·9	50·6	42·3	40·7	46·9	46·3
1849	95·9	51·6	58·6	46·0	44·3	54·4	41·2	38·7	47·8	48·1
1850	66·5	54·0	58·8	54·9	40·6	54·8	44·2	40·0	49·6	45·8
1851	64·5	40·1	43·9	40·0	29·9	44·8	44·0	36·7	39·9	43·4
1852	54·2	37·9	43·3	44·0	32·3	44·9	41·9	41·5	40·8	42·6
1853	39·0	52·3	51·6	50·9	34·4	50·7	45·2	45·4	47·2	43·9
1854	20·6	47·2	42·5	48·3	36·3	42·9	46·0	42·5	43·7	47·0
1855	6·7	53·0	56·6	51·3	43·2	58·2	44·2	43·7	50·0	46·0
1856	4·3	47·2	47·4	48·5	37·5	43·9	46·4	39·9	44·4	47·0
1857	22·8	51·8	52·8	45·8	35·9	50·8	47·0	42·8	46·7	45·7
1858	54·8	48·7	48·3	45·6	39·1	52·0	44·1	45·1	46·1	46·6
1859	93·8	50·1	46·0	48·9	38·2	49·5	44·9	50·7	46·9	45·1
1860	95·7	47·3	40·5	44·4	32·8	40·8	54·1	35·6	42·2	46·7
1861	77·2	54·2	58·1	56·1	36·6	62·2	47·6	42·7	51·1	45·8
1862	59·1	47·5	48·0	44·5	37·6	47·5	44·4	40·0	44·2	45·3
1863	44·0	42·7	41·3	39·4	34·7	45·5	42·4	38·4	40·6	43·5
1864	46·9	48·8	51·5	43·6	38·9	53·6	44·9	39·5	45·8	44·5
1865	30·5	47·0	56·8	46·8	39·0	58·1	42·0	39·8	47·1	43·4
1866	16·3	43·5	38·6	39·3	29·3	38·8	36·5	35·2	37·3	43·1
1867	7·3	49·2	49·9	46·4	33·6	46·1	48·1	42·0	45·0	42·5
1868	37·3	45·2	49·8	46·9	36·4	48·4	45·0	45·1	45·3	45·9
1869	73·9	51·8	52·1	51·0	41·6	49·6	45·8	40·1	47·4	48·2
1870	139·1	55·8	59·9	53·0	44·3	55·2	51·2	44·3	51·9	51·4
1871	111·2	49·6	69·8	63·8	40·9	56·7	47·6	55·2	54·9	51·2
1872	101·7	50·4	54·0	55·1	38·9	46·1	46·4	36·9	46·8	49·2
1873	66·3	54·1	47·7	54·9	41·3	41·6	38·9	42·4	45·9	—

Ganz anders ist aber das Verhältniss in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhundertes; so entspricht z. B. ein Maximum der Schwankung in den Jahren 1754, 1767, 1776, 1783 und 1809 einem Minimum der Sonnenflecken in den Jahren 1755, 1766, 1775, 1784 und 1810.

Wir sehen hiemit die Resultate früherer Forschungen durch Betrachtung dieses Elementes vollkommen bestätigt. Die nach den gegebenen Daten entworfenen Curven zeigen freilich noch ziemliche Unregelmässigkeiten, wie es auch bei Verwendung so weniger Stationen nicht anders zu erwarten ist, doch ist der Verlauf der Curven im Allgemeinen ein übereinstimmender.

Nachdem wir gesehen haben, dass die tägliche Temperaturschwankung dasselbe Gesetz befolgt wie die mittlere Temperatur, und dass auch die jährliche Schwankung desselben eine der Sonnenfleckenperiode entsprechende Veränderung zeigt, so erübrigt uns nur noch, nach der wahrscheinlichen Ursache dieser Veränderungen zu forschen. Wir werden sehen, dass manche Erscheinung dafür spricht, dass zur Zeit des Minimums der Flecken die Sonne die meiste, zur Zeit des Maximums aber die wenigste Wärme ausstrahlt; Andere sprechen dagegen für das Gegentheil.

Dass zur Zeit des Fleckenminimums (oder wie Dr. Köppen meint einige Jahre vorher) die Sonnenstrahlung am grössten ist, dafür sprechen die höheren Mitteltemperaturen und nach dem Früheren die grössere tägliche Temperaturschwankung. Diese Ansicht findet eine, wenn auch nicht vollkommen hinreichende Stütze, durch eine Arbeit Langley's (Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, Vol. XXXVII, Nr. 1, Nov. 1876; Measurement of the direct Effect of Sun-Spots on Terrestrical Climates), deren Auszug sich im XII. Bde. der Zeitschrift d. österr. G. f. M. befindet.

Der Autor weist durch directe Messung der Strahlungsintensität der Sonnenfleckenkerne und der Photosphäre nach, dass die Strahlungsintensität der ersteren geringer sei, als jene der letzteren und sagt bezüglich des Einflusses der veränderten Strahlungsintensität auf die Temperatur der Erde Folgendes: „Die Sonnenflecken üben einen directen wirklichen Einfluss auf die Klimate der Erde aus durch Verminderung der mittleren Temperatur derselben bei

ihrem Maximum. Diese Abnahme ist aber so geringfügig, dass es zweifelhaft ist, ob sie je direct beobachtet oder von anderen Wirkungen unterschieden werden könne. Ihr ganzer Einfluss wird dargestellt durch eine Änderung der mittleren Temperatur unserer Erde in eilf Jahren, die nicht grösser ist als 0·3° C. und nicht kleiner als 0·05° C.". Diese Arbeit kann aber nicht als entscheidend betrachtet werden, da selbst nach Beiseitigung der grossen Schwierigkeiten, die solche Bestimmungen darbieten, die gewonnenen Daten dadurch beeinflusst sein können, dass der Verfasser die Beobachtungen zu einer Zeit anstellte, wo das Fleckenmaximum schon längst vorüber war (Ende 1874, Maximum der Flecke 1870), so dass auch die Strahlungsintensität der Kerne der noch vorhandenen Flecke grösser sein konnte, als dies beim Maximum der Fall ist. Neuen, sorgfältigen Beobachtungen bleibt es sonach vorbehalten, diesen Einfluss genauer zu bestimmen.

Das Vorstehende beweist wohl nicht die gemachte Annahme, dass die Sonne beim Minimum der Flecken die meiste Wärme ausstrahle, ist ihr aber sehr günstig. Soll diese Annahme wirklich naturgemäss sein, so müssen den Jahren mit Fleckenminimum auch die höchsten, jenen mit Fleckenmaximum aber die tiefsten Maximaltemperaturen entsprechen. Dasselbe müsste man von der Minimaltemperatur der verschiedenen Jahre erwarten. Um dieses zu untersuchen, zog ich die den Jahren mit Fleckenmaximum und -Minimum entsprechenden Maxima und Minima der Temperatur heraus und fand z. B. für die erste Reihe (bis zur Umkehr der Verhältnisse):

Sonnenflecken	Max.	Min.
Entsprechende Temp. Maxima	33·8	29·8

Sonnenflecken	Max.	Min.
Entsprechende Minima	— 7·4	—7·0

Dasselbe Verhalten zeigen die Daten der Tabelle III. Man findet:

Sonnenflecken	Max.	Min.
Entsprechende Maxima	33·0	32·7

Sonnenflecken	Max.	Min.
Entsprechende Minima	—13·4	—10·6

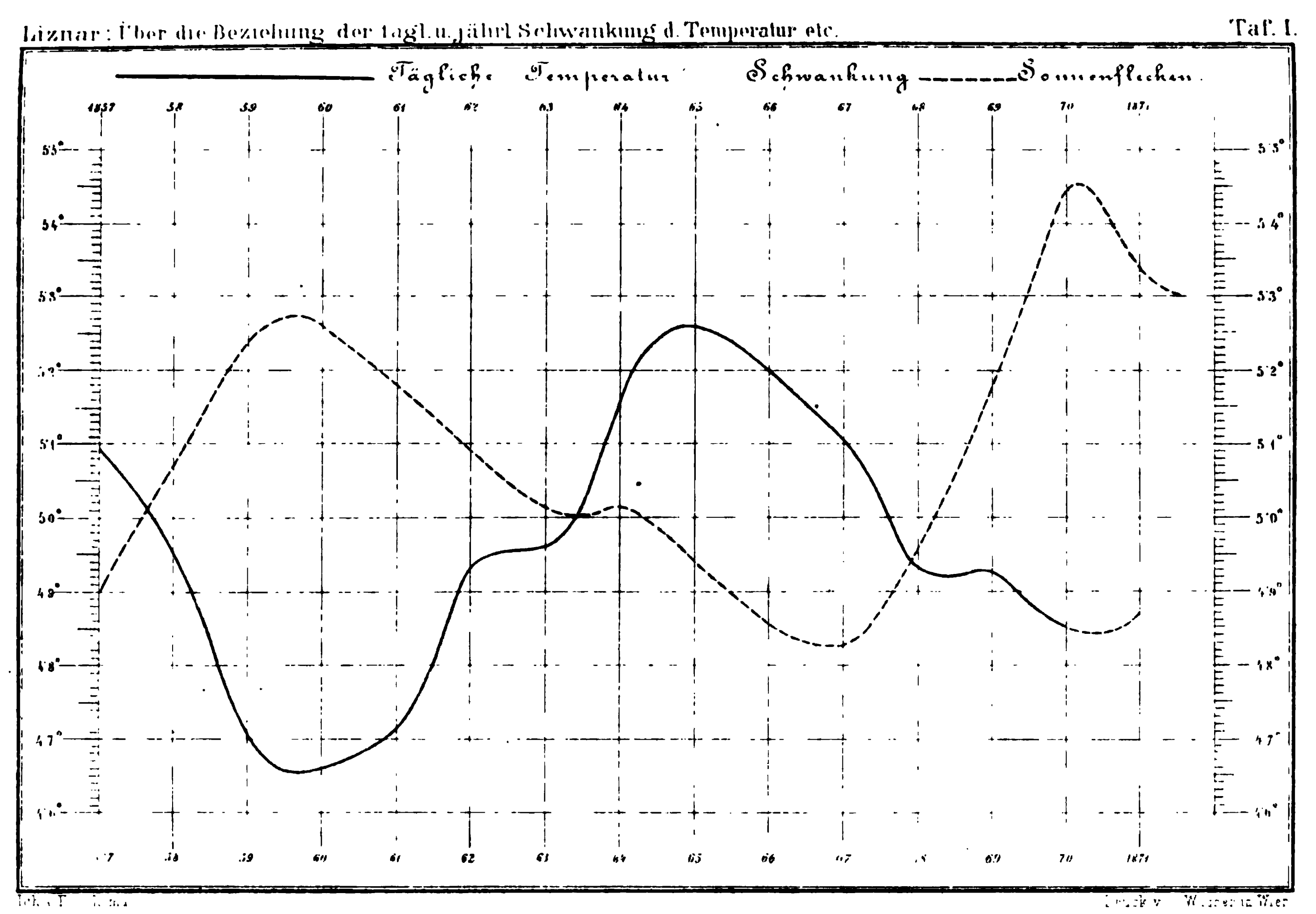
Man sieht hieraus, dass den Jahren mit Fleckenmaximum die höchsten Maxima und tiefsten Minima, jenen mit Fleckenminimum dagegen die tiefsten Maxima und höchsten Minima entsprechen.[1] Das ist aber theilweise ganz umgekehrt, was die früher gemachte Annahme fordert. Auch die zweite von hervorragenden Gelehrten[2] vertretenen Ansicht, wonach den Jahren mit Fleckenmaximis respective Minimis auch ein Maximum oder Minimum der Strahlung entspricht, widerspricht den bisherigen Resultaten; es wäre bei dieser Annahme sehr schwer, ja unmöglich, alle die Änderungen zu erklären.

Wir sehen sonach, dass nach den bisherigen Kenntnissen über die Beziehung der Sonnenflecken zur Temperatur auf die Ursache der Veränderungen der letzteren nicht geschlossen werden könne. Die Aufmerksamkeit, welche diesen Erscheinungen von Seite der Meteorologen gewidmet wird, lässt uns hoffen, dass in nicht zu langer Zeit auch dieses Räthsel einer Lösung entgegengeführt werden wird.

---

[1] In der Zeit der Umkehr tritt auch hier das Gegentheil auf.

[2] So sucht Herr Henry F. Blanford in Calcutta im X. Bde. der Zeitschrift der österr. Gesellsch. f. Meteorologie aus Beobachtungen am Solar- und Maximumthermometer nachzuweisen, dass die Intensität der Sonnenstrahlung parallel mit der Sonnenfleckencurve sich ändere. Die von ihm angeführten Zahlen sprechen dies zur Genüge aus, doch sind dieselben wenig verlässlich, da sie aus zu wenig Beobachtungen abgeleitet sind. Ferner ist die Beobachtungsreihe viel zu kurz, um ein Gesetz aus derselben ableiten zu können.


Tägliche Temperatur Schwankung
Sonnenflecken
1857
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
1871
5·5°
5·4°
5·3°
5·2°
5·1°
5·0°
4·9°
4·8°
4·7°
4·6°

Zur Theorie der Potenzensummen.

Von **Otto Schier,**
Bürgerschul-Fachlehrer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1880.)

Einleitung.

Nachdem bereits sowohl allgemein, als auch für specielle Fälle nachgewiesen wurde, dass die Summe zweier n^{ten} Potenzen für $n > 2$ keine n^{te} Potenz geben kann, ist es eine naheliegende Consequenz, zu untersuchen, ob die Gleichung $x^n + y^n + z^n = U^n$ in rationalen Zahlen bestehen könne.

Die Beantwortung dieser Frage ist nicht nur von zahlentheoretischem Interesse, sondern gewinnt auch dadurch an praktischer Bedeutung, dass die Geometrie Aufgaben stellt, die mit der Lösung dieser Gleichung aufs innigste zusammenhängen.

Soll z. B. ein rechtwinkliges Parallelepiped construirt werden, dessen Kanten und Diagonale commensurabel sind, oder ist der Halbmesser einer Kugel zu finden, deren Kubikinhalt gleich sein soll dem dreier Kugeln, mit der Forderung, dass die vier Halbmesser rationale Masszahlen haben, etc., so ist die Lösung dieser Aufgaben von der Auflösung der Gleichung $x^n + y^n + z^n = U^n$ abhängig.

Es ist nun Gegenstand der vorliegenden Abhandlung, zu untersuchen, ob und unter welchen Bedingungen durch rationale Zahlen dieser Gleichung Genüge geleistet werden könne.

Untersuchung für eine ungerade Primzahl n.

Werden in der Gleichung:

$$x^n + y^n + z^n = U^n \quad \ldots\ldots\ \text{I)}$$

n als ungerade Primzahl, und x, y, z und U vorläufig als relativ prim angenommen, so ist nach dem Fermat'schen Satze:

$$\left.\begin{array}{r} y^n \equiv x \\ x^n \equiv y \\ z^n \equiv z \\ U^n \equiv U \end{array}\right\} \text{mod } n)$$

daher:

$$x^n + y^n + z^n - U^n \equiv x + y + z - U \text{ (mod } n).$$

Da es aus I) ersichtlich ist, dass $x^n + y^n + z^n - U^n \equiv o$ (mod n) ist, und dass $x + y + z - U$ nicht o sein kann, so muss die Relation stattfinden:

$$x + y + z = U + nd \ldots\ldots \text{II})$$

Werden beide Theile zur n^{ten} Potenz erhoben, und nach dem binomischen Lehrsatze entwickelt, so werden x^n, y^n, z^n und U^n verschwinden, und man erhält nach gehöriger Reduction:

$$x(y+z)\left[x^{n-2} + (y+z)^{n-2}\right] + \frac{n-1}{2} x^2 (y+z)^2 \left[x^{n-4} + (y+\right.$$

$$\left. + (y+z)^{n-4}\right] + \ldots\ldots + yz(y^{n-2} + z^{n-2}) + \ldots\ldots = U^{n-1} nd +$$

$$+ \frac{n-1}{2} U^{n-2} n^2 d^2 + \ldots\ldots + U n^{n-1} d^{n-1} + n^{n-1} d^n -.$$

Die rechte Seite der Gleichung hat nochmals den Factor n, es muss ihn also auch die linke Seite haben, was nur dann geschehen kann, wenn das allen Gliedern gemeinsame $(z+y)$ ein Vielfaches von n ist.

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll in der Folge das Vielfache einer Zahl N ausgedrückt werden durch das Symbol: $V[N]$.

Ist $z + y = V[n]$, so geben wegen II) x und U gleiche und gleichbezeichnete, y und z gleiche aber ungleich bezeichnete Reste nach n.

Es kann also gesetzt werden:

$$\begin{array}{r} x = np + \beta \\ y = nq + \alpha \\ z = nr - \alpha \\ U = n(p + q + r - d) + \beta \end{array}$$

und es soll demnach:

$$(np+\beta)+(nq+\alpha)^n+(nr-a)^n=[n(p+q+n-d)+\beta]^n$$

sein.

Da nach der Entwicklung der Potenzen wegen n als ungerader Zahl α^n und β^n verschwinden, so bekommt nach der Reduction auf o die Gleichung die Form:

$$n^n(p^n+q^n+r^n-\Big(p+q+r-d^n)\Big)+\ldots\ldots+$$

$$+\binom{n}{2}n^2\Big[\alpha^{n-2}(q^2r^2)+\beta^{n-2}[p^2-(p+q+r-d)^2]\Big]+$$

$$+\binom{n}{1}n[\alpha^{n-1}(q+r)-\beta^{n-1}(q+r-d)]=o.$$

Werden alle Glieder durch n^2 gekürzt, so enthalten alle Glieder, mit Ausnahme des letzten, nochmals n, es muss also auch

$$\alpha^{n-1}(q+r)-\beta^{n-1}(q+r-d)=V[n]\ldots\ldots\text{III}).$$

Nun sind α und β jedes $<n$, haben mit diesem demnach keinen Theiler gemein, und es gilt für sie

$$\alpha^{n-1}\equiv 1 \pmod n \quad \beta^{n-1}\equiv 1 \pmod n$$

oder

$$\alpha^{n-1}=\sigma n+1 \quad \beta^{n-1}=\rho n+1$$

Diese Worte in III) gesetzt ergeben die Forderung

$$d=V[n],$$

was jedoch entgegen der ursprünglichen Annahme nur dann stattfinden könnte, wenn jede der Zahlen den Factor n bereits enthielte.

Es kann also die Gleichung III) nur dann bestehen, wenn β^{n-1} damit auch $\beta=o$ wird, wodurch sich $q+r$, x und U als Vielfache von n herausstellen.

Da ferner y und z durch n nicht theilbar sind, so gilt auch für sie $y^{n-1}\equiv 1 \pmod n$, und $z^{n-1}\equiv 1 \pmod n$, daher:

$$y^n-1=(y-1)\,(y^{n-2}+y^{n-3}+\ldots\ldots+y+1=n.\lambda,$$

$$z^{n-1}-1=(z-1)\,z^{n-2}+z^{n-3}+\ldots\ldots+z+1)=n.\mu.$$

Von diesen beiden Factoren kann nur je einer n enthalten, so zwar, dass nicht $(y-1)$ und $(z-1)$ sondern nur einer von ihnen ein Multiplum von n ist, während bei der zweiten Zahl der andere Factor durch n theilbar ist.

Es sei $y-1=nq$, so ist $y=nq+1$, und weil z denselben aber entgegengesetzt bezeichneten Rest hat, $z=nr-1$.

Hiedurch erscheinen die vier Zahlen in folgender Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} x &= np \\ y &= nq+1 \\ z &= nr-1 \\ U &= n(p+q+r-d)=nP, \end{aligned}$$

und I) verwandelt sich in

$$(np)^n+(nq+1)^n+(nr-1)_n=(nP)^n$$

$$\text{oder: } (nq+1)^n+(nr-1)^n=n^n(P^n-p^n).$$

Wie man sich durch die Entwicklung leicht überzeugen kann, wird dieser Gleichung nur durch solche Werthe von q und r entsprochen, welche $q+r=n^{n-2}h$ machen, wodurch $z+y=n^{n-1}h$ und $z^n+y^n=n^nH$ wird.

Wird $(z+y)^n=(n^{n-1}h)^n$ entwickelt und $z^n+y^n=n^nH$ hievon abgezogen, so ist:

$$\binom{n}{1}z^{n-1}y+\ldots\ldots+\binom{n}{1}zy^{n-1}=n^{n(n-1)}h^n-n^nH=g.zy;$$

daher:

$$z=\frac{n^{n(n-1)}\,h^n-n^nH}{gy}\ldots\ldots \text{IV});$$

ferner ist:

$$\frac{z^n+y^n}{z+y}=z^{n-1}-z^{n-2}y+\ldots\ldots+y^{n-1}=\frac{nH}{h}$$

daher $H=eh$, und dieser Werth in (IV gesetzt:

$$z=\frac{h(n^{n(n-1)}h^{n-1}-n^ne)}{gy},$$

demnach $z=V[h]$ und wegen $z+y=n^{n-1}h$ auch $y=V[h]$.

Da jedoch z und y relativ prim sind, so kann dieser Forderung nur durch $h=1$ genügt werden.

Durch die Substitution der bis nun gefundenen Resultate in II) und I) erhält man:

$$p+n^{n-2}=P+d\ldots\ldots(\text{V}$$

$$p^n+H=P^n\ldots\ldots\ldots\ldots(\text{VI}$$

wobei selbstverständlich p, H und P keinen Factor gemein haben können.

Es ist also:

$$P-p=n^{n-2}-d$$

$$P^n-p^n=H,$$

demnach $$H=\varphi(n^{n-2}d).$$

Wenn man in der Gleichung $p^n=[P-(n^{n-2}-d)]^n$ die Potenz entwickelt und hievon

$$p^n=P^n-\varphi(n^{n-2}d)$$

abzieht, so erhält man:

$$-\varphi(n^{n-2}-d)=-\binom{n}{1}P^{n-1}(n^{n-2}d)+\ldots\ldots+$$

$$+\binom{n}{1}P(n^{n-2}-d^{n-1})-(n^{n-2}-d)^n.$$

Aus dieser Relation folgt, dass $nP^{n-1}-\varphi=V[n^{n-2}-d]$ und $(n^{n-2}-d)^n-\varphi=V[P]$, daher $nP^{n-1}+V[P]=V[n^{n-2}-d]+$ $+(n^{n-2}-d)^n$, wodurch verlangt wird, dass $P=V[n^{n-2}-d]$ sei; da aber auch $H=V[n^{n-2}-d]$, P und H jedoch theilfremd sind, so muss auch $n^{n-2}-d=1$ sein, woraus $P=p+1$ resultirt, und es bekommt I) die Form:

$$(np)^n+(nq+1)^n+(nr-1)^n=[n(p+1)]^n\ldots\ldots\text{VII}).$$

In dieser Gleichung die Potenzen entwickelt, durch n^n oder das gleichwerthige $n^2(q+r)$ abgekürzt, die Glieder mit gleichen Coëfficienten vereinigt und auf o reducirt, gibt das Schlussresultat:

$$[q^n + r^n - r^{n-1} + q^{n-1} - np^{n-1} - np] +$$

$$+ \binom{n}{2} n^{n-4} \frac{q^{n-2} + r^{n-2}}{q + r} - p^{n-2}] + \ldots\ldots -$$

$$- \binom{n}{2} (r - q - p^2) = o.$$

Soll der linke Theil der Gleichung o werden, so muss entweder jedes Glied für sich o sein, oder müssen sich die Glieder mit gleichen Coëfficienten aufheben; auf jeden Fall aber ist:

$$q^n + r^n - (r^{n-1} - q^{n-1}) = n(p^{n-1} + p).$$

Hiedurch wird die Bedingung gestellt:

$$n(p^{n-1} + p) = V[q + r].$$

Nun ist

$$p^{n-1} \equiv 1 \pmod{n}$$
$$p \equiv p \pmod{n}$$

daher

$$p^{n-1} + p \equiv (1 + p) \pmod{n}.$$

Es ist daher $p^{n-1} + p$ nur dann durch n theilbar, wenn entweder $1 + p = o$ ist, was nicht stattfinden kann, oder für $1 + p = n$.

In allen anderen Fällen ist $(r + q) = n^{n-2}$ in n enthalten, und gilt daher nur für den Fall $n = 3$.

Es ist jedoch leicht einzusehen, dass $(1 + p)$, n nur in der ersten Potenz enthalten könne, wodurch ausgesprochen wird, dass n durch n^{n-3} theilbar sein muss. n ist durch n^{n-3} theilbar für $n = 3$ oder $n = 4$, letzterer Fall jedoch kann hier nicht in Betracht gezogen werden, da die Entwickelung nur fur Primzahlen gilt.

Daraus folgt:

Bedeutet n eine ungerade Primzahl, so kann die Summe dreier n^{ter} Potenzen nur dann eine n^{te} Potenz geben, wenn $n = 3$ ist.

Auflösung der Gleichung $x^3+y^3+z^3=U^3$.

In der Gleichung

$$x^3+y^3+z^3=U^3$$

müssen die vier Zahlen die durch die allgemeine Untersuchung gefundene Zusammensetzung haben, und werden dieselben Bezeichnungen beibehalten, so ist

$$x=3p,\ y=3q+1,\ z=3r-1,\ U=3(p+1).$$

Es ist sodann:

$$p^3+H=(p+1)^3,$$

oder

$$\frac{H-1}{3}=p^2+p$$

und

$$p=-\frac{1}{2}\pm\sqrt{\frac{4H-1}{12}}$$

wobei nur das obere Zeichen zu berücksichtigen ist.

Es ist gar nicht schwer für p rationale Werthe zu finden, denn $4H-1=3M$ gesetzt, gibt

$$H=\frac{3M^2+1}{4}$$

und wird für jedes ungerade M der Ausdruck unter dem Wurzelzeichen ein vollständiges Quadrat.

Hienach könnten beliebig viele p berechnet werden, die alle der Gleichung genügen; ihre Anzahl wird jedoch wesentlich dadurch beschränkt, dass $q+r=3$ sein muss.

Für $M=1$, wird $p=o$
„ $M=3$, „ $p=1$ u. s. w.

Ist $x=3$, $U=6$, so wird $H=7$ und $y=4$, $z=5$;

$$3^3+4^3+5^3=6^3 \ldots\ldots A)$$

Für $p=2$, wird $x=6$, $U=9$, $y=1$ und $z=8$

$$6^3+1^3+8^3=9^3 \ldots\ldots B).$$

Für alle anderen Werthe ist die Gleichung in der Form unlösbar.

Streng genommen ist die Gleichung B) eine aus A) abgeleitete; denn in A) alle Dignanden mit 2 multiplicirt, wird $6^3+8^3+10^3=12^3$, und nur aus dem Umstande, dass

$$12^3-10^3=9^3-1^3$$

ist die zweite Gleichung möglich, die überdies noch der Anforderung, dass x, y und z relativ prim sein sollen, nicht entspricht.

Man kann daher mit Recht sagen, dass es eine einzige Gleichung gibt, in welcher die Summe dreier Cuben einen Cubus gibt.

Auflösung der Gleichung $x^2+y^2+z^2=U^2$.

Es sei in der quadratischen Gleichung

$$a^2+b^2+c^2=d^2$$

unter den Zahlen a die kleinste, und demnach:

$$b=a+\beta,\ c=a+\gamma,\ d=a+\delta,$$

so ist

$$a^2+(a+\beta)^2+(a+\gamma)^2=(a+\delta)^2 —.$$

Nach Entwicklung der Quadrate und Reduction auf o erhält man:

$$a^{2}+a(\beta+\gamma-\delta)+\frac{\beta^2+\gamma^2-\delta^2}{2}=o.$$

Dieser Gleichung wird entsprochen durch:

$$a(\beta+\gamma-\delta)=o\ \ldots\ldots \text{VIII)}$$

$$a^2+\frac{\beta^2+\gamma^2-\delta^2}{2}=o\ \ldots \text{IX)}.$$

Da a nicht o werden kann, so ist $\beta+\gamma-\delta=o$, daher $\beta+\gamma=\delta$, und dieser Werth in IX) gesetzt, gibt

$$a=\sqrt{\beta\gamma}.$$

Statt β und γ ihre Werthe eingeführt $a = \sqrt{(b-a)(c-a)}$, und hieraus

$$a = \frac{bc}{b+c}.$$

Der gegebenen Gleichung werden auch Werthe entsprechen, die durch Multiplication mit $(b+c)$ entstehen, und ist daher

$$x = bc,\ y = b(b+c),\ z = c(b+c)$$
$$U = bc + b^2 + c^2$$

die Zusammensetzung der Zahlen, welche der Gleichung

$$x^2 + y^2 + z^2 = U^2$$

entsprechen. Zum Beispiel:

$$b = 1,\ c = 2$$
$$2^2 + 3^2 + 6^2 = 7^2;$$
$$b = 2,\ c = 3$$
$$6^2 + 10^2 + 15^2 = 19^2 \cdot \qquad \text{u. s. w.}$$

Nachweis für zusammengesetzte Exponenten.

Die nothwendige Zusammensetzung der Zahlen, die der quadratischen Gleichung genügen, bietet ein Mittel, um nachzuweisen, dass die Gleichung für Exponenten, die ein Vielfaches von 2 sind, nicht bestehen kann.

Es genügt, den Nachweis für $n = 4$ zu führen, da die anderen Beweise dem analog sind.

Soll $(x^2)^2 + (y^2)^2 + (z^2)^2 = (U^2)^2$ sein, so muss $x^2 = pq$, $y^2 = p(p+q)$, $z^2 = q(p+q)$, $U^2 = pq + p^2 + q^2$ sein; oder: $x^2 = pq$, $y = x^2 + p^2$, $z^2 = x^2 + q^2$, $U^2 = x^2 + p^2 + q^2$—.

Nach der bekannten Zusammensetzung der pythagoräischen Zahlen ist

$$y = u^2 + v^2,\ p = 2uv, \qquad x = u^2 - v^2 \ \ldots .1)$$
$$z = s^2 + t^2,\ x = 2st, \qquad q = s^2 - t^2 \ \ldots ..2)$$
$$x = kl, \qquad p = k(k+l),\ q = l(k+l) \ldots ..3).$$

Nach den Gleichungssystemen 1) und 3) ist

$$x = u^2 - v^2 = kl,$$

daher
$$k = \frac{u^2 - v^2}{l};$$

dieser Werth in die Bedingungsgleichungen für p in 1) und 3) gesetzt gibt

$$\frac{u^2 - v^2}{l} \cdot \left(\frac{u^2 - v^2}{l} + l \right) = uv,$$

daher
$$l^2(2uv - v^2 + u^2) = (u^2 - v^2)^2.$$

Da jedoch $(u^2 + 2uv - v^2)$ niemals ein vollständiges Quadrat geben kann, so ist damit p und mit p die anderen Zahlen irrational.

Würde nicht die Bedingung gestellt, dass die Summe der 4ten Potenzen wieder eine 4te Potenz sein muss, sondern würde nur verlangt werden:

$$x^4 + y^4 + z^4 = U^2,$$

so ist die Gleichung auflösbar und wurde auch von Diophant gelöst, der analog der für die quadratische Gleichung aufgestellten Zahlenzusammensetzung fand $x^2 = \frac{z^2 y^2}{z^2 + y^2}$.

Für Exponenten, die den Factor 3 haben, enthält die Betrachtung der Gleichung

$$x^3 + y^3 + z^3 = U^3$$

zugleich den Nachweis der Unmöglichkeit; denn $(x^m)^3 + (y^m)^3 + (z^m)^3 = (U^m)^3$, muss $x^m = 3p$, $U^m = 3(p+1)$ sein, was unmöglich ist; für Exponenten endlich, die Producte höherer Primzahlen sind, ist ein specieller Beweis überflüssig.

Schlussbemerkung.

Die hier durchgeführte Untersuchung ergibt demnach als Resultat:

1. Die Summe dreier n^{ter} Potenzen kann nur dann eine n^{te} Potenz sein, wenn der Exponent $n = 1$, 2 oder 3 ist.

2. Es gibt nur drei von einander unabhängige Zahlen, welche der Forderung entsprechen, dass die Summe ihrer Cuben wieder einen Cubus gibt.

Grundzüge einer Theorie von einer Classe Abel'scher Integrale.

Von Dr. **Georg Pick** und Dr. **Max Ungar.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. October 1880.)

I.

Die vorliegende Arbeit soll die Grundzüge einer Theorie derjenigen Abel'schen Integrale liefern, deren Irrationalitäten Wurzeln von binomischen Gleichungen sind.

Wenn

$$m,\ m_1,\ m_2,\ \ldots.\ m_\rho$$

ganze, positive oder negative Zahlen sind und die Einheit ihr grösster gemeinsamer Theiler, ferner

$$F(z, y)$$

eine rationale Function von z und y ist, und zwischen z und y die Gleichung besteht

$$y^m-(z-\alpha_1)^{m_1}(z-\alpha_2)^{m_2}\ldots.(z-\alpha_\rho)^{m_\rho}=0$$

so soll das Integral

$$\int^z F(z, y)\,dz$$

ein binomisches Integral genannt werden. Die elliptischen und hyperelliptischen Integale sind dann specielle binomische Integrale.

Statt der Potenzen von y, die in $F(z, y)$ eingehen, werden mit Vortheil die mit ihnen gleichverzweigten Functionen

$$s_1,\ s_2,\ s_3\ \ldots.\ s_{m-1}$$

eingeführt, welche für jeden endlichen Werth von z endlich bleiben, in den Verzweigungspunkten α entweder Null werden, wie $(z-\alpha)^{\frac{p}{q}}$, wo $\frac{p}{q}$ ein echter Bruch ist, oder endlich und von Null

verschieden sind. Für diese Functionen gelten die Gleichungen

$$y^l = r_l(z)\, s_l$$

und es ist $r_l(z)$ eine rationale Function von z, welche in den Verzweigungspunkten Null oder unendlich ist;

$$s_l^m = (z-\alpha_1)^{m_1^{(l)}} (z-\alpha_2)^{m_2^{(l)}} \dots\dots (z-\alpha_\rho)^{m_\rho^{(l)}}.$$

Man bestimmt $m_r^{(l)}$ mit Hilfe der Gleichung

$$m_r^{(l)} = lm_r - mE\left(\frac{lm_r}{m}\right),$$

wobei unter $E(x)$ die grösste ganze unter x liegende Zahl verstanden wird, so dass

$$0 \leqq x - E(x) < 1.$$

Es ist $\frac{m_r^{(l)}}{m} + \frac{m_r^{(m-l)}}{m}$ entweder Null oder die Einheit, also

$$s_l\, s_{m-l} = R_l(z)$$

eine ganze Function von z, das Product sämmtlicher Linearfactoren, die in s_l^m eingehen.

Nach Riemann unterscheidet man Integrale erster, zweiter und dritter Gattung.

Die Integrale

$$\int \frac{dz}{s_1}, \quad \int \frac{zdz}{s_1}, \quad \dots\dots \quad \int \frac{z^{p_1-1}dz}{s_1}.$$

$$\int \frac{dz}{s_2}, \quad \int \frac{zdz}{s_2}, \quad \dots\dots \quad \int \frac{z^{p_2-1}dz}{s_2}$$

. . . .

$$\int \frac{dz}{s_{m-1}}, \quad \int \frac{zdz}{s_{m-1}}, \quad \dots\dots \quad \int \frac{z^{p_{m-1}-1}dz}{s_{m-1}}$$

bleiben endlich für jeden endlichen Werth von z, sie werden auch für $z = \infty$ nicht unendlich, wenn die ganzen positiven Zahlen p_l der Gleichung genügen

$$p_l = E\left(\frac{\mu^{(l)}}{m}\right) + \left[\frac{\mu^{(l)}}{m}\right] - 1,$$

wobei

$$\mu^{(l)} = m_1^{(l)} + m_2^{(l)} + \ldots + m_\rho^{(l)}$$

und das Zeichen

$$[x]$$

Null oder die Einheit bedeutet, je nachdem x eine ganze, oder eine gebrochene Zahl ist.

Die Anzahl der Integrale erster Gattung ist demnach

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_{m-1}$$

Es ist

$$\frac{m_r^{(l)}}{m} = \frac{lm_r}{m} - E\left(\frac{lm_r}{m}\right),$$

demnach

$$p_l = E\left(\frac{l\mu}{m}\right) + \left[\frac{\mu^{(l)}}{m}\right] - E\left(\frac{lm_1}{m}\right) - E\left(\frac{lm_2}{m}\right) - \ldots - E\left(\frac{lm_\rho}{m}\right) - 1$$

$$p_{m-l} = E\left(\frac{[m-l]\mu}{m}\right) + \left[\frac{\mu^{(l)}}{m}\right] - E\left(\frac{[m-l]m_1}{m}\right) - E\left(\frac{[m-l]m_2}{m}\right) - \ldots - E\left(\frac{[m-l]m_\rho}{m}\right) - 1$$

Addirt man und benützt

$$E(x) + E(g-x) = g - [x],$$

wenn g eine ganze Zahl ist, so erhält man

$$p_l + p_{m-l} = \left[\frac{\mu^{(l)}}{m}\right] + \left[\frac{lm_1}{m}\right] + \left[\frac{lm_2}{m}\right] + \ldots + \left[\frac{lm_\rho}{m}\right] - 2$$

$$\sum_1^{m-1}{}_l\,(p_l + p_{m-l}) = 2p$$

$$= \sum_1^{m-1}\left[\frac{\mu^{(l)}}{m}\right] + \sum_1^{m-1}{}_l\left[\frac{lm_1}{m}\right] + \ldots + \sum_1^{m-1}{}_l\left[\frac{lm_\rho}{m}\right].$$

Bezeichnet man nun mit δ_r den grössten gemeinsamen Theiler zwischen m_r und m, mit δ_0 den grössten gemeinsamen Theiler

zwischen μ und m, so ist

$$\sum_{1}^{m-1}\left[\frac{\mu^{(l)}}{m}\right]=\sum_{1}^{m-1}\left[\frac{l\mu}{m}\right]=m-\delta_o$$

und

$$\sum_{1}^{m-1}\left[\frac{lm_r}{m}\right]=m-\delta_r$$

$$2p=m-\delta_o+m-\delta_1+\ldots+m-\delta_\rho-2(m-1),$$

also

$$p=\sum_{0}^{\rho}\left(\frac{m-\delta_r}{2}\right)-(m-1).$$

Beachtet man, dass

$$\sum_{0}^{\rho}(m-\delta_r)=w$$

die Anzahl der Verzweigungspunkte der Riemann'schen Fläche angibt, so kann man auch schreiben

$$2p=w-2(m-1),$$

eine Zahl, welche Riemann für Abel'sche Integrale angegeben hat.

Ein Integral zweiter Gattung ist der Bedingung unterworfen, dass es überall endlich ist und nur für $z=a$ und einen einzigen der m zugehörigen Werthe $y=y(a)$ unendlich wird, wie

$$(z-a)^{-1}$$

Dann ist nothwendig

$$F(z,y)=\frac{f_0(z)}{(z-a)^2}+\frac{f_1(z)}{(z-a)^2 s_1}+\frac{f_2(z)}{(z-a)^2 s_2}+\ldots+\frac{f_{m-1}(z)}{(z-a)^2 s_{m-1}}$$

wobei $f_k(z)$ eine ganze Function von z ist, vom Grade

$$p_k+1,$$

deren Coëfficienten, nach Ausscheidung der Integrale erster Gattung den für den Werth $z=a$ bestehenden Bedingungen entsprechend gewählt werden müssen.

Die m Gleichungen, welche eine Folge dieser Bedingungen sind, erhält man, indem man die Reihenentwicklung von

$$F(z, y)$$

für $z = a$ und die m verschiedenen Werthe $y = y(a)$ aufstellt.

Diese Gleichungen bestimmen $F(z, y)$ eindeutig, woraus man schliesst, dass es nur ein Integral zweiter Gattung gibt. Eine genauere Rechnung ergibt dasselbe in der Form

$$E(z, a) = \frac{M}{m}\int^z \frac{dz}{(z-a)^2}\sum_0^{m-1}{}_l \frac{s_l(a)+s'_l(a)(z-a)}{s_l(z)}$$

Es ist unmittelbar zu sehen, dass dieses Integral durch Hinzufügung von Integralen erster Gattung seinen Character nicht verliert.

Das Integral dritter Gattung gewinnt man durch eine ganz analoge Rechnung. Es hat die Form

$$\Pi(a, b) = \frac{M}{m}\int^z \frac{dz}{(z-a)(z-b)}\sum_0^{m-1}{}_l \frac{s_l(a)(z-b)-s_l(b)(z-a)}{s_l(z)}$$

und ist überall endlich und nur für

$$z = a \text{ und } z = b$$

und für je einen der m zugehörigen Werthe von y

$$y = y(a), \quad y = y(b)$$

unendlich wie

$$M \lg(z-a), \text{ resp. } -M \lg(z-b).$$

Ist M die Einheit, so bezeichnet man das Integral mit

$$H(a, b)$$

und nennt es das Hauptintegral dritter Gattung.

Differentiirt man partiell nach a, so findet man

$$\frac{\partial H(a, b)}{\partial a} = \frac{1}{m}\int^z dz \sum_0^{m-1}{}_l \frac{s_l(a)+s'_l(a)(z-a)}{(z-a)^2 s_l(z)}$$

eine Gleichung, welche eine Relation zwischen den Integralen

zweiter und dritter Gattung erkennen lässt

$$E(z, a) = M\frac{\partial H(a, b)}{\partial a}.$$

Ebenso unmittelbar ergibt sich, dass

$$-\frac{\partial^n H(a, b)}{\partial a^n}$$

ein binomisches Integral ist, das überall endlich, nur für $z = a$ und einen der m Werthe $y = y(a)$ unendlich wird, wie

$$(n-1)!\ (z-a)^{-n}.$$

Die zuletzt entwickelten Formeln verlieren ihre Geltung, wenn der Unstetigkeitspunkt $z = a$ ein Punkt ist, für welchen die m Werthe von $y(a)$ oder einige von ihnen einander gleich werden.

In diesem Falle wird eine Bedingung, die für ein Werthepaar $z = a$, $y = y(a)$ zu erfüllen ist, auch nothwendigerweise den ihnen gleichen Werthepaaren aufzuerlegen sein. Die Rechnung, welche dann in ganz derselben Weise anzuordnen ist, wird nur dadurch modificirt, dass die Entwicklungen um die Unstetigkeitspunkte nach gebrochenen Potenzen von $z-a$ fortschreiten.

Man erhält folgende, leicht zu verificirende Resultate: Das Integral, welches in einem Verzweigungspunkte

$$z = a_r$$

und für einen einzigen Cyklus von δ_r Werthen von y unendlich wird, wie

$$M(z-a_r)^{-\frac{k\delta_r}{m}}$$

wobei

$$\frac{k\delta_r}{m} = \frac{k}{q} = k_1 + \frac{k'}{q}$$

und

$$\frac{k'}{q} < 1,$$

sonst aber überall endlich bleibt, ist gegeben durch

$$E_k(\alpha_r) = -\frac{kM}{m}\int \sum_{0}^{\delta_r - 1}{}_{\tau} \frac{dz}{s_{\lambda + \frac{\tau m}{\delta_r}}}\left[\frac{a_0^{(\tau)}}{(z-\alpha_r)^{k_1+1}} + \frac{a_1^{(\tau)}}{(z-\alpha_r)^{k_1}} + \right.$$

$$\left. + \frac{a_{k_1}^{(\tau)}}{(z-\alpha_r)}\right]$$

Hier sind die Constanten $a_\sigma^{(\tau)}$ fest bestimmte Zahlen, die durch die Entwicklung von

$$s_{\lambda + \frac{\tau m}{\delta_r}}$$

gegeben sind, λ selbst ist aus der Gleichung

$$m_r^{(\lambda)} = k'\delta_r$$

zu entnehmen.

Ebenso ist

$$\frac{kM}{m}\int^z dz \sum_{0}^{\delta_\varrho - 1}{}_{\tau} \frac{b_0^{(\tau)} z^{p_\lambda + \frac{\tau m}{\delta_\varrho} + k_1} + b_1^{(\tau)} z^{p_\lambda + \frac{\tau m}{\delta_\varrho} + k_1 - 1} + \ldots + b_{k_1}^{(\tau)} z^{p_\lambda + \frac{\tau m}{\delta_\varrho}}}{s_{\lambda + \frac{\tau m}{\delta_\varrho}}}$$

ein Integral, welches nur für $z = \infty$, wenn dieser Punkt ein Verzweigungspunkt ist, und für einen einzigen Cyklus von δ_0 y-Werthen unendlich wird, wie

$$z^{\frac{km}{\delta_\varrho}} = z^{k_1 + \frac{k'}{q}}.$$

Auch hier sind die Grössen b eindeutig bestimmte Constante, und der Entwicklung von

$$s_{\lambda + \frac{\tau m}{\delta_\varrho}}$$

entnommen, λ durch die Gleichung

$$\frac{\mu^{(\lambda)}}{m} = K_1 - \frac{k'}{q}$$

zu bestimmen, welcher Gleichung, wenn k_1 eine ganze Zahl sein soll, nur ein einziger Werth von λ entspricht.

Weiter ist

$$\Pi(\alpha_r, a) = \frac{M}{m}\int \left[\frac{1}{z-\alpha_r} \sum^{\delta_r - 1}{}_{\tau} \frac{s_{\frac{\tau m}{\delta_r}}(\alpha_r)}{s_{\frac{\tau m}{\delta_r}}(z)} - \frac{1}{z-a}\sum_{0}^{m-1} \frac{s_l(a)}{s_l(z)}\right] dz$$

ein Integral, welches für $z = \alpha_r$ und einem bestimmten Cyklus unendlich wird, wie

$$M \lg (z - \alpha_r)^{\frac{\delta_r}{m}}$$

für $z = a$ und einen einzigen Werth von $y(a)$ hingegen, wie

$$-M \lg (z - a)$$

und schliesslich ist

$$\Pi(\infty, a) = -\frac{M}{m} \int dz \left[\frac{1}{z - a} \sum_{0}^{m-1} {}_l \frac{s_l(a)}{s_l(z)} + \sum_{1}^{\delta_0 - 1} {}_{\mathfrak{r}} \frac{z^{\frac{p_{\mathfrak{r}m}}{\delta_0}}}{s_{\frac{\mathfrak{r}m}{\delta_0}}(z)} e^{\frac{2\pi i \delta_0}{m} \mathfrak{r}} \right]$$

ein Integral, welches für $z = \infty$ und einen Cyklus δ_0 Werthen von y unendlich wird, wie

$$M \lg z^{-\frac{\delta_0}{m}}$$

für $z = a$ hingegen und einen einzigen Werth von y, wie

$$-M \lg (z - a).$$

Diese Formeln machen es möglich, jedes binomische Integral, dessen Unstetigkeiten beliebig vorgelegt werden und dessen Periodicitätsmoduln in bekannter Weise bestimmt sind bis auf eine additive Constante unmittelbar hinzuschreiben, womit der Forderung die in dem Dirichlet'schen Princip enthalten ist, in ganz bestimmter Weise entsprochen wird.

II.

Die wichtigste Aufgabe, welche für die binomischen Integrale zu lösen ist, besteht darin, ein beliebig vorgelegtes binomisches Integral auf seine schlechthin irreduciblen transcendenten und algebraischen Bestandtheile zurückzuführen. Sie wird in folgender Weise gelöst:

Ist das Integral

$$\int F(z, y) dz$$

vorgelegt, so wird sich dasselbe additiv aus Integralen

$$\int \frac{F_l(z) dz}{s_l(z)}$$

zusammensetzen und es ist vorerst die Reduction des Integrals auf die eines jeden solchen Bestandtheiles zurückgeführt.

Es ist

$$F_l(z)$$

eine rationale Function von z, welche für r Werthe von z

$$z_1, z_2, \ldots z_r$$

unendlich wird.

Der Cauchy'sche Satz ergibt

$$1. \quad \frac{F_l(z)}{s_l(z)} = \sum_1^r \left[\frac{F_l(t)}{(z-t)\, s_l(z)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}} - \left[\frac{F_l(t)}{(z-t)\, s_l(z)}\right]_{t^{-1}}$$

und hier bedeutet

$$[M]_{t^k}$$

den Coëfficienten von t^k in der Entwicklung von M nach Potenzen von t.

Mit Benützung einer bereits bewiesenen Relation

$$s_l s_{m-l} = R_l(z)$$

beweist man leicht die Richtigkeit folgender Identitäten

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{s_l(t)}{(z-t\, s_l(z)}\right\} = \frac{(z-t)\, s_{m-l}(t) s_l'(t) + R_l(t)}{s_l(z)\, s_{m-l}(t)(z-t)^2}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{s_{m-l}(z)}{(t-z)\, s_{m-l}(t)}\right\} = \frac{(t-z)\, s_l(z) s'_{m-l}(z) + R_l(z)}{s_l(z)\, s_{m-l}(t)(t-z)^2},$$

woraus durch Subtraction

$$2. \quad \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{s_l(t)}{(z-t)\, s_l(z)}\right\} - \frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{s_{m-l}(z)}{(t-z)\, s_{m-l}(t)}\right\} = \frac{\Phi(z,t)}{s_l(z)\, s_{m-l}(t)}$$

wenn zur Abkürzung

$$\frac{(z-t)[s_{m-l}(t) s_l'(t) + s_l(z) s'_{m-l}(z)] - [R_l(z) - R_l(t)]}{(z-t)^2} = \Phi(z,t)$$

gesetzt wird.

Man überzeugt sich leicht davon, dass $\Phi(z,t)$ eine ganze Function von t und z ist, deren Grad um zwei Einheiten niedriger ist, als der Grad von $R_l(z)$. Sei dieser durch die Zahl ρ_l gegeben, so ist

$$\Phi(z,t) = \varphi_{\rho l-2}(t) + z\varphi_{\rho l-3}(t) + \ldots + z^{\rho l-2}\varphi_0(t),$$

wo die φ ganze Functionen von t sind von dem Grade, den der Index angibt.

Multiplicirt man die Gleichung (2) mit dt und integrirt von z_α bis zu einem unbestimmten Werthe von t hin, multiplicirt nach vollzogener Integration beide Seiten der Gleichung mit $\frac{F_l(t)}{s_l(t)}$, so erhält man

$$\frac{F_l(t)}{(z-t)s_l(z)} = \frac{s(z_\alpha)F_l(t)}{(z-z_\alpha)s_l(t)s_l(z)} + \sum_0^{\rho l-2}{}_k \frac{z^k}{s_l(z)s_l(t)}\int_{z_\alpha} \frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\,dt}{s_{m-l}(t)} +$$
$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left\{ s_{m-l}(z)\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\int_{z_\alpha}\frac{dt}{(t-z)s_{m-l}(t)}\right\}$$

Entwickelt man auf beiden Seiten Potenzen von

$$t - z_\alpha$$

und setzt die Coëfficienten der gleichhohen Potenzen einander gleich, so erhält man

$$\left[\frac{F_l(t)}{(z-t)s_l(z)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}} = \frac{s_l(z_\alpha)}{(z-z_\alpha)s_l(z)}\left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}}$$
$$+ \sum_0^{\rho l-2}{}_k \frac{z^k}{s_l(z)}\left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\int_{z_\alpha}\frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\,dt}{s_{m-l}(t)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}}$$
$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left\{ s_{m-l}(z)\left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\int_{z_\alpha}\frac{dt}{(t-z)s_{m-l}(t)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}}\right\}$$

Ebenso erhält man durch Entwicklung nach fallenden Potenzen von t und nachherige Integration

$$\left[\frac{F_l(t)}{(z-t)s_l(z)}\right]_{t^{-1}} = \sum_0^{\rho l-2}{}_k \frac{z^k}{s_l(z)}\left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\int_\infty\frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\,dt}{s_{m-l}(t)}\right]_{t^{-1}}$$
$$+ \frac{\partial}{\partial z}\left\{ s_{m-l}(z)\left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\int_\infty\frac{dt}{(t-z)s_{m-l}(t)}\right]_{t^{-1}}\right\} + \sum_0^{\rho l}{}_k \frac{B_k z^k}{s_l(z)}\left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\right]_{t^{-1}}$$

und die B sind nur in dem Falle von Null verschieden, wenn $\frac{\mu^{(l)}}{m}$ eine ganze Zahl, also der Unendlichkeitspunkt für $s_l(z)$ kein Verzweigungspunkt ist.

Setzt man zur Abkürzung

$$C_l^{(\alpha)} = \left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}}$$

$$B_l^{(k)} = \sum_1^{\nu}{}_{\alpha} \left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)} \int_{z_\alpha} \frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\, dt}{s_{m-l}(t)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}} - B_k \left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)}\right]_{t^{-1}}$$
$$- \left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)} \int_{\infty} \frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\, dt}{s_{m-l}(t)}\right]_{t^{-1}}$$

$$\psi_l(z) = \sum_1^{\nu}{}_{\alpha} \left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)} \int_{z_\alpha} \frac{dt}{(t-z)\, s_{m-l}(t)}\right]_{(t-z_\alpha)^{-1}} - \left[\frac{F_l(t)}{s_l(t)} \int_{\infty} \frac{dt}{(t-z)\, s_{m-l}(t)}\right]_{t^{-1}}$$

führt diese Werthe in die Gleichung (1) ein, multiplicirt sodann mit dz und integrirt, so findet man

$$3)\qquad \int \frac{F_l(z)\, dz}{s_l(z)} = \sum_1^{\nu}{}_{\alpha} C_l^{(\alpha)} \int \frac{s_l(z_\alpha)\, dz}{(z-z_\alpha)\, s_l(z)} + \sum_0^{\rho l-2}{}_{k} B_l^{(k)} \int \frac{z^k\, dz}{s_l(z)}$$
$$+ \psi_l(z)\, s_{m-l}(z)\,.$$

Es muss bemerkt werden, dass in jedem Falle

$$\rho_l - 2 \geqq p_l' - 1$$

ist und dass die Ungleichung immer dann stattfindet, wenn $\frac{\mu^{(l)}}{m}$ eine ganze Zahl ist, wie eine einfache Rechnung es zeigt.

Setzt man nun in (3) für l der Reihe nach die Zahlen

$$1,\ 2,\ 3,\ \ldots\ m-1$$

und addirt alle so entstehenden Gleichungen, so erhält man die Reduction des allgemeinsten binomischen Integrals auf Normalformen, deren Eigenschaften nunmehr zu untersuchen sind.

Die Grösse

$$C_l^{(\alpha)}$$

verschwindet, sobald z_α ein Nullwerth von $s_l(z)$ ist, denn in diesem Falle enthält die Entwicklung von

$$\frac{F_l(t)}{s_l(t)}$$

nur gebrochene Potenzen. Das mit $C_l^{(\alpha)}$ multiplicirte Integral ist für alle Werthe von z endlich und wird nur für

$$z = z_\alpha\,,\ y = y(z_\alpha)$$

also für m Werthepaare unendlich, wie

$$\lg(z - z_\alpha)\,,\ e^{-\frac{2\pi i}{m}} \lg(z - z_\alpha)\,, \ldots\ldots e^{-\frac{2(m-1)\pi i}{m}} \lg(z - z_\alpha).$$

Diese Integrale, welche in der ersten Summe von (3) enthalten sind, sollen Normalintegrale dritter Gattung genannt werden.

Die übrigen Integrale haben die Form

$$\int \frac{z^k\,dz}{s_l(z)}\,,$$

sie sind Integrale erster Gattung, sobald

$$k \leqq p_l - 1\,,$$

sie werden für $z = \infty$ und nur für diesen Werth von z unendlich, sobald

$$k > p_l - 1\,.$$

Diese sollen Normalintegrale zweiter Gattung genannt werden.

Die Anzahl der Normalintegrale zweiter Gattung ist

$$\mathfrak{A} = \sum_1^{m-1}{}_l\,(\rho_l - p_l - 1)$$

und dies gibt vermöge der Bedeutung von p_l

$$\mathfrak{A} = p + \delta_0 - 1\,.$$

Ist $\delta_0 = 1$, der Unendlichkeitspunkt also ein $m-1$-facher Windungspunkt, so gibt es ebenso viele Integrale zweiter als erster Gattung.

Was endlich den letzten Theil der Reductionsformel betrifft, so ist

$$\psi_l(z)$$

eine rationale Function von z.

Die Normalintegrale, welche nicht logarithmisch unendlich werden, sind irreductibel, wie an einem anderen Orte nachgewiesen werden soll. Ihre Coëfficienten sind als Coëfficienten einer Reihenentwicklung gegebener Functionen bestimmt und die Discussion dieser Reihenentwicklungen ergibt unmittelbar folgende Sätze.

Die Integrale erster Gattung, sowie die Normalintegrale zweiter Gattung fehlen in der Reduction von

$$\int \frac{F_l(z)\,dz}{s_l(z)}$$

wenn $F_l(z)$ eine echt gebrochene Function ist, deren Nenner nur einfache Lösungen, die nicht Verzweigungswerthe sind, besitzt.

Blos die Normalintegrale zweiter Gattung fehlen in der Reduction, wenn der Grad des Zählers von $F_l(z)$ den des Nenners um höchstens

$$p_l - 1$$

Einheiten übertrifft und der Nenner nur einfache Lösungen besitzt, die nicht Verzweigungswerthe sind.

Übertrifft der Grad des Zählers den des Nenners um höchstens $\rho_l - 2$ Einheiten und hat der Nenner nur einfache Lösungen, die nicht Verzweigungswerthe sind, so verschwindet der algebraische Theil der Reduction.

Eine leichte Anwendung der bei der Reduction aufgestellten Formeln ist die folgende.

Ist $z = \infty$ ein Verzweigungswerth von $s_l(z)$, so hat man

$$\int \frac{z^n\,dz}{s_l(z)} = \sum_{0}^{\rho l-2} B_l^{(k)} \int \frac{z^k\,dz}{s_l(z)} + \psi(z)\, s_{m-l}(z)$$

und es ist

$$B_l^{(k)} = -\left[\frac{t^n}{s_l(t)} \int_\infty \frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\,dt}{s_{m-l}(t)}\right]_{t^{-1}} = -\left[\frac{1}{s_l(t)} \int_\infty \frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\,dt}{s_{m-l}(t)}\right]_{t^{-n-1}}$$

Des Folgenden wegen soll $B_l^{(k)}$ mit $B_l^{(k,n)}$ gleichbedeutend sein, womit angedeutet wird, dass dieser Coëfficient der Reduction von

$$\int \frac{z^n\,dz}{s_l(z)}$$

entnommen ist.

Man erhält nun unmittelbar die Entwicklung nach fallenden Potenzen von t von

$$\int_\infty \frac{\varphi_{\rho l-k-2}(t)\,dt}{s_{m-l}(t)} = -\left\{B_l^{(k,k)}\,t^{-k-1} + B_l^{(k,k+1)}\,t^{-k-2} + \dots\right\} s_l(t)$$

denn es ist leicht zu sehen, dass die höchste Potenz der Entwicklung die $(-k-1)^{\text{te}}$ sein wird.

Damit ist aber ein merkwürdiger Zusammenhang zwischen den Coëfficienten in der Reduction gewisser Integrale und den Coëfficienten der Reihenentwicklung von Integralen erster und zweiter Gattung gegeben.

III.

In dem nun Folgenden wird eine häufige Anwendung von dem Abel'schen Theorem gemacht werden.

Dasselbe lehrt bekanntlich eine beliebige Anzahl gleichartiger Abel'scher, also auch binomischer, Integrale zu einer festen Anzahl solcher Integrale addiren, deren Grenzen algebraisch von den Grenzen der ursprünglichen Integrale abhängen.

Man wird von demselben naturgemäss auf die Frage geführt, welche algebraische Relationen überhaupt zwischen Abel-schen Integralen bestehen können, deren obere Grenzen algebraisch zusammenhängen.

Es soll nun dieses allgemeine Transformationsproblem für binomische Integrale auf Aufgaben zurückgeführt werden, deren Lösung in jedem speciellen Falle ohne Schwierigkeit möglich ist.

Das Problem ist das folgende:

Es seien

$$J_1,\ J_2,\ \dots\dots\ J_\nu$$

beliebige binomische Integrale mit den oberen Grenzen

$$z_1,\ z_2,\ \dots\dots\ z_\nu$$

und es sei φ eine algebraische Function.

Es sollen die Bedingungen gesucht werden, unter welchen eine Gleichung von der Form

$$1) \qquad \varphi(J_1, J_2, \dots J_\nu, z_1, z_2, \dots z_\nu) = 0$$

existirt, wenn zwischen den Variablen

$$z_1, z_2, \dots z_\nu$$

algebraische Relationen statthaben.

Es wird sich darum handeln, die Gleichung (1) auf die einfachste Form zu bringen, deren sie fähig ist und damit ist die Voraussetzung gerechtfertigt, dass nicht schon zwischen einem Theil der in ihr enthaltenen Integrale eine algebraische Relation stattfindet.

Denken wir uns nun aus (1)

$$J_1 = f(J_2)$$

bestimmt, wobei wir von den in f eingehenden Grössen nur J_2 explicite schreiben. Differentiiren wir diese Gleichung nach der unabhängigen Variablen z_1, so ist

$$\frac{\partial J_1}{\partial z_1} = \frac{\partial f}{\partial z_1} + \frac{\partial f}{\partial J_2}\frac{\partial J_2}{\partial z_1}$$

und diese Gleichung definirt einen algebraischen Zusammenhang zwischen den angegebenen Integralen, in welchen J_1 nicht eingeht. Sie wird also auch in Bezug auf die anderen Integrale identisch erfüllt sein müssen. Verstehen wir unter μ eine willkürliche von z_1 unabhängige Grösse, so ist demnach auch

$$\frac{\partial J_1}{\partial z_1} = \frac{\partial f(J_2+\mu)}{\partial z_1} + \frac{\partial f(J_2+\mu)}{\partial(J_2+\mu)}\,\frac{\partial f(J_2+\mu)}{\partial z_1},$$

woraus sich durch Integration nach z_1

$$2) \qquad J_1 + m = f(J_2+\mu)$$

ergibt. m ist die von z_1 unabhängige Integrationsconstante.

Die Functionalgleichung (2) ermöglicht es, den Character von f zu bestimmen. Setzt man in (2)

$$J_1 = f(J_2),$$

so wird

$$f(J_2) + m = f(J_2+\mu)$$

oder

$$\frac{m}{\mu} = \frac{f(J_2+\mu)-f(J_2)}{\mu},$$

das heisst, es ist

$$\frac{\partial f}{\partial J_2} = \lim_{\mu=0}\left(\frac{m}{\mu}\right) = c$$

eine von z_1 unabhängige Grösse und

$$J_1 = f(J_2) = cJ_2 + c_1,$$

wobei c_1 J_2 nicht mehr enthält. Dass c nicht blos von z_1 unabhängig ist, sondern eine reine Constante ist, ergibt sich, wenn man die letzte Gleichung nach den anderen unabhängigen Variablen differentiirt.

Die Fortsetzung desselben Verfahrens führt offenbar auf folgende Form der Gleichung (1)

$$a_1 J_1 + a_2 J_2 + \ldots + a_r J_r + u = 0,$$

worin die a Constante, u eine algebraische Function der unabhängigen Variablen ist. Sondert man überdies diejenigen Integrale aus, welche sich unmittelbar auf Logarithmen reduciren und schreibt für

$$a_k J_k$$

wieder J_k, so nimmt die Relation die Form an

$$J_1 + J_2 + \ldots + J_n = A_1 \lg v_1 + A_2 \lg v_2 + \ldots + A_m \lg v_m + u,$$

und diese ist es, welche der weiteren Untersuchung zu Grunde gelegt wird.

Von den oberen Grenzen der Integrale werden sich einige als algebraische Functionen der übrigen darstellen lassen und die Untersuchung lässt sich insoweit vereinfachen, dass man von den unabhängig bleibenden Integralen alle bis auf eine durch beliebige constante Werthe ersetzt.

Die so erhaltene Relation ist eine unmittelbare Folge der früheren und lautet

$$3)\quad \int^{z} f(z, y)\,dz = \int^{z_1} f_1(z_1, y_1)\,dz_1 + \ldots + \int^{z_n} f_n(z_n, y_n)\,dz_n$$
$$+ A_1 \lg v_1 + A_2 \lg v_2 + \ldots + A_m \lg v_m + u$$

Mit z wird dann die unabhängige Variable mit

$$z_1, z_2, \ldots z_n, v_1, \ldots v_m, u$$

algebraische Functionen derselben bezeichnet

$$y, y_1, \cdots y_n$$

sind die zu den einzelnen Integralen gehörigen binomischen Irrationalitäten, welche in letzter Linie wieder algebraische Functionen von z sind.

Durch Multiplication der Gleichungen, welche diese algebraischen Beziehungen darstellen, wobei in allen die Unbekannte durch dasselbe Zeichen zu ersetzen ist, erhält man eine neue Gleichung

$$V = 0$$

unter deren Lösungen sich alle Grössen

$$z_1, \ldots z_n; y_1, \cdots y_n, v_1 \ldots v_m, u$$

befinden.

Bildet man nun

$$2n + m + 1$$

lineare, homogene Functionen eben dieser Grössen mit beliebigen constanten Grössen

$$t = \Sigma \alpha_i z_i + \Sigma \beta_i y_i + \Sigma \gamma_k v_k + \delta . u$$
$$t' = \Sigma \alpha'_i z_i + \Sigma \beta'_i y_i + \Sigma \gamma'_k v_k + \delta' u$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$t^{(2n+m)} = \Sigma \alpha_i^{(2n+m)} z_i + \Sigma \beta_i^{(2n+m)} y_i + \Sigma \gamma_k^{(2n+m)} v_k + \delta^{(2n+m)} u$$

so ergibt die Auflösung dieses Systems von linearen Gleichungen die abhängigen Grössen

$$z_i, y_i, v_k, u$$

als lineare, homogene Functionen der Grössen

$$t, t', \ldots t^{(2n+m)}.$$

Diese letzteren aber sind ähnliche rationale Functionen von Lösungen der Gleichung

$$V = 0$$

und die Lagrange'sche Methode lehrt

$$z_i, y_i, v_k, u$$

als rationale Functionen einer dieser Grössen, etwa t_1 darstellen, und zwar mit Hilfe der Coëfficienten der Gleichung $V=0$, also als rationale Functionen von z und t.

t selbst ist offenbar eine algebraische Function von z und als solche die Lösung einer Gleichung, deren Coëfficienten in z rational sind.

Aus dieser Gleichung werde der in Bezug auf z und y irreductible Factor

$$T$$

herausgegriffen, der t selbst zur Lösung hat. Er sei vom Grade $\mu+1$ und habe ausser t noch die Lösungen

$$t_1, t_2, \ldots t_\mu.$$

Jede dieser Lösungen liefert ein Werthesystem von

$$z_i, y_i, v_k, u.$$

Differentiirt man nun die Gleichung (3) total nach z, so sei das Resultat der Differentation die Gleichung

$$P=0$$

Es ist P eine rationale Function der Grössen

$$z, y, z_i, y_i, v_k, u,$$

ersetzt man sie durch ihre Werthe in z und t, so ist P eine rationale Function von z, t, und y allein.

Als Gleichung in t aufgefasst, hat $P=0$ eine Lösung mit der irreductiblen Gleichung $T=0$ gemein. Sie besteht also auch für die Lösungen

$$t_1, t_2, \ldots t_\mu$$

derselben Gleichung. Dasselbe gilt natürlich auch für die Gleichung (3), aus welcher $P=0$ durch Differentiation entstanden war.

Wird nun das zu jedem t_α gehörige Werthesystem von z_i, y_i, v_k, u mit

$$z_i^{(\alpha)}, y_i^{(\alpha)}, v_k^{(\alpha)}, u^{(\alpha)}$$

bezeichnet, so besteht für jedes α die Relation

$$\int^{z} f(z, y)\, dz = \int^{z_1^{(\alpha)}} f_1(z_1, y_1)\, dz_1 + \ldots + \int^{z_n^{(\alpha)}} f_n(z_n, y_n)\, dz_n$$
$$+ A_1 \lg v_1^{(\alpha)} + A_2 \lg v_2^{(\alpha)} + \ldots + A_m \lg v_m^{(\alpha)} + u^{(\alpha)}.$$

Diese $\mu + 1$ Gleichungen werden addirt und zur Vereinfachung der rechten Seite das Abel'sche Theorem benützt.

Dann erhält man

$$4) \qquad (\mu + 1) \int^{z} f(z, y)\, dz = \sum_{1}^{p_1} \int^{\zeta_1^{(\alpha)}} f_1(z_1, y_1)\, dz_1 + \ldots$$

$$+ \sum_{1}^{p_n} \int^{\zeta_n^{(\alpha)}} f_n(z_n, y\ )\, dz_n + \ldots + A_1 \lg V_1 + \ldots + A_m \lg V_m + U$$

wenn p_i die Anzahl der zur Irrationalität y_i gehörigen Integrale erster Gattung ist.

Was die Natur der in die Gleichung eintretenden Grössen betrifft, so ist zunächst klar, dass U, das ist die Summe aller u eine rationale, symmetrische Function der Lösungen von

$$T = 0$$

ist. Dasselbe gilt von V_k, welches das Product sämmtlicher v_k ist, Demnach sind U, $V_1 \ldots V_k$ rationale Functionen von z und y.

Die Grössen

$$\zeta_i^{(1)}, \zeta_i^{(2)} \ldots \zeta_i^{(p_i)}$$

sind nach dem Abel'schen Theorem die Lösungen einer Gleichung $p_i$ten Grades, deren Coëfficienten rational und symmetrisch aus den Grössenpaaren

$$z_i, y_i;\ z_i^{(1)}, y_i^{(1)};\ \ldots\ \ldots\ z_i^{(\mu)}, y_i^{(\mu)}$$

zusammengesetzt sind. Sie sind also rationale, symmetrische Functionen der Grössen

$$t, t_1, \ldots t_\mu$$

allein, demnach rational in z und y.

Endlich ergibt sich noch, dass die zu der Grenze $\zeta_i^{(\alpha)}$ gehörige Irrationalität $\eta_i^{(\alpha)}$ eine rationale Function von

$$\zeta_i^{(\alpha)}, z \text{ und } y$$

ist.

Ausgehend von der allgemeinsten algebraischen Relation zwischen binomischen Integralen, gelangt man in dieser Weise dahin, zu sehen, dass jedes in derselben enthaltene Integral mit unabhängiger Grenze einer Relation wie sie die Gleichung (4) angibt, für sich genügen muss.

Aber das Problem kann noch weiter vereinfacht werden, wenn man die an die Gleichung (4) geknüpften Betrachtungen mathematisch ausspricht.

Ist nämlich
$$\sum_{1}^{p}{}_{\alpha}\int^{\zeta^{(\alpha)}} f(\zeta, \eta)\, d\zeta$$

irgend eine der auf der rechten Seite der Gleichung (4) stehenden Summen, so existirt diesen Betrachtungen zufolge eine Gleichung

$$5)\qquad F_0(z, y) + F_1(z, y)\zeta + \ldots + F_p(z, y)\zeta^p = 0$$

mit Coëfficienten, die rational sind in z und y und den Lösungen

$$\zeta^{(1)},\ \zeta^{(2)} \ldots \zeta^{(p)};$$

ferner ist

$$6)\qquad \eta^{(\alpha)} = \Phi(z, y, \zeta^{(\alpha)})$$

wenn Φ eine rationale Function der in der Klammer angeführten Grössen ist. Ausserdem muss man beachten, dass die Gleichungen

$$7)\qquad y^m = R(z)$$

$$8)\qquad \eta^n = P(\zeta)$$

bestehen, welche y und η als binomische Irrationalitäten definiren.

Ist φ eine rationale Function, so ist

$$\frac{\varphi(\zeta^{(\alpha)})\, d\zeta^{(\alpha)}}{\eta^{(\alpha)\lambda}}$$

vermöge der Gleichungen (5), (6) und (7) in der Form

$$\psi(z, y, \zeta^{(\alpha)})\, dz$$

darstellbar, wo ψ ebenfalls eine rationale Function ist.

Setzt man nun in der Gleichung

$$\frac{\varphi(\zeta^{(\alpha)}, d\zeta^{(\alpha)})}{\eta^{(\alpha)\lambda}} = \psi(z, y, \zeta^{(\alpha)})\, dz$$

für α der Reihe nach die Zahlen

$$1, 2, 3, \ldots p$$

und addirt alle so entstehenden Gleichungen, so erhält man auf der rechten Seite als Factor von dz eine rationale, symmetrische Function der Lösungen von (5), das heisst eine rationale Function von z und y allein.

Bezeichnet man diese mit

$$\psi(z, y)$$

so resultirt die Gleichung

$$\frac{\varphi(\zeta', d\zeta')}{\eta'^{\lambda}} + \frac{\varphi(\zeta'')d\zeta''}{\eta''^{\lambda}} + \ldots + \frac{\varphi(\zeta^{(p)})d\zeta^{(p)}}{\eta^{(p)\lambda}} = \psi(z, y)\,dz \quad (9)$$

Es werde nun die noch willkürliche Function φ so gewählt, dass die links stehenden Differentiale, Differentiale erster Gattung sind, dann muss das Differential auf der rechten Seite ebenfalls ein Differential erster Gattung sein.

Sind nun

$$J_1(\zeta), J_2(\zeta), \ldots J_p(\zeta)$$

p zu der Irrationalität

$$\sqrt{P(\zeta)}$$

gehörige unabhängige Integrale erster Gattung, ferner

$$f_1(z), f_2(z), \ldots f_p(z)$$

gewisse zu

$$\sqrt{R(z)}$$

gehörige Integrale erster Gattung, so ist die Gleichung (9) gleichbedeutend mit dem System von Gleichungen

$$10) \quad \begin{array}{l} dJ_1(\zeta') + dJ_1(\zeta'') + \ldots + dJ_1(\zeta^{(p)}) = df_1(z) \\ dJ_2(\zeta') + dJ_2(\zeta'') + \ldots + dJ_2(\zeta^{(p)}) = df_2(z) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ dJ_p(\zeta') + dJ_p(\zeta'') + \ldots + dJ_p(\zeta^{(p)}) = df_p(z) \end{array}$$

Auf die Untersuchung dieses Systems von Differentialgleichungen erscheint somit das Problem zurückgeführt.

In einem speciellen Falle können diese Gleichungen noch weiter vereinfacht werden. Ist nämlich

$$n = m$$

also der Wurzelexponent beider Irrationalitäten derselbe, so kann die Gleichung (9) in folgender Weise geschrieben werden

$$11)\qquad \frac{\varphi(\zeta')d\zeta'}{\eta'^{\lambda}} + \frac{\varphi(\zeta'')d\zeta''}{\eta''^{\lambda}} + \ldots + \frac{\varphi(\zeta^{(p)})d\zeta^{(p)}}{\eta^{(p)\lambda}}$$

$$= \left[\frac{\psi_1(z)}{y} + \frac{\psi_2(z)}{y^2} + \ldots + \frac{\psi_{m-1}(z)}{y_{m-1}}\right] dz$$

Ertheilt man dem y bei gleichbleibendem z die Werthe

$$y,\ \varepsilon y,\ \varepsilon^2 y,\ \ldots\ \varepsilon^{m-1} y \qquad \left(\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{m}}\right)$$

so wird im Allgemeinen jedem dieser m Werthe ein anderes Werthepaar ζ, η entsprechen. Ordnet man der Irrationalität

$$\varepsilon^l y$$

die Grössen

$$\zeta'_l,\ \zeta''_l,\ \ldots\ldots\ \zeta_l^{(p)}$$

$$\eta'_l,\ \eta''_l,\ \ldots\ldots\ \zeta_l^{(p)}$$

zu, so ist $\zeta_l^{(\alpha)}$ die Lösung der Gleichung

$$12)\qquad F_0(z, \varepsilon^l y) + F_1(z, \varepsilon^l y)\zeta + \ldots + F_p(z, \varepsilon^l y)\zeta^p = 0$$

und es ist

$$13)\qquad \eta_l^{(\alpha)} = \Phi(z, \varepsilon^l y, \zeta_l^{(\alpha)}).$$

Man erhält die Gleichungen

$$\frac{\varphi(\zeta'_0)d\zeta_0}{\eta_0'^{\lambda}} + \ldots + \frac{\varphi(\zeta_0^{(p)})d\zeta_0^{(p)}}{\eta_0^{(p)\lambda}} = \left[\frac{\psi_1(z)}{y} + \ldots + \frac{\psi_{m-1}(z)}{y^{m-1}}\right] dt$$

$$\frac{\varphi(\zeta'_1)d\zeta'_1}{\eta_1'^{\lambda}} + \ldots + \frac{\varphi(\zeta_1^{(p)})d\zeta_1^{(p)}}{\eta_1^{(p)\lambda}} = \left[\frac{\psi_1(z)}{\varepsilon y} + \ldots + \frac{\psi_{m-1}(z)}{\varepsilon^{m-1} y^{m-1}}\right] dt$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\frac{\varphi(\zeta'_{m-1})d\zeta'_{m-1}}{\eta'^{\lambda}_{m-1}} + \ldots + \frac{\varphi(\zeta_{m-1}^{(p)})d\zeta_{m-1}^{(p)}}{\eta_{m-1}^{(p)\lambda}} = \left[\frac{\psi_1(z)}{\varepsilon^{m-1} y} + \ldots + \frac{\psi_{m-1}(z)}{\varepsilon^{(m-1)^2} y^{m-1}}\right] dz$$

Multiplicirt man diese m Gleichungen, von denen die erste mit 11) übereinstimmt der Reihe nach mit

$$1,\ \varepsilon^{-\lambda},\ \varepsilon^{-2\lambda},\ \ldots\ \varepsilon^{-(m-1)\lambda}$$

und addirt, so bleibt auf der rechten Seite der Summe blos

$$\frac{m\psi_{m-\lambda}(z)}{y^{m-\lambda}}$$

für den linken Theil aber bringt die Anwendung des Abel'schen Theorems eine Vereinfachung mit. Es treten nämlich mp gleichartige Differentiale zu einer Summe zusammen, die dem Theorem zufolge sich zu p eben solchen addiren.

Man bringt zu diesem Zwecke Variable und Irrationalitäten in folgendes Schema

$$(14)\qquad \begin{array}{c} \zeta'_0,\ \eta'_0;\ \zeta''_0,\ \eta''_0;\ \ldots\ldots\ \zeta_0^{(p)},\ \eta_0^{(p)} \\ \zeta'_1,\ \varepsilon\eta'_1;\ \zeta''_1,\ \varepsilon\eta''_1,\ \ldots\ldots\ \zeta_1^{(p)},\ \varepsilon\eta_1^{(p)} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \zeta'_{m-1},\ \varepsilon^{m-1}\eta'_{m-1};\ \zeta''_{m-1},\ \varepsilon^{m-1}\eta''_{m-1};\ \ldots\ldots\ \zeta_{m-1}^{(p)},\ \varepsilon^{m-1}\eta_{m-1}^{(p)} \end{array}$$

Das Abel'sche Theorem erfordert die Bestimmung eines Polynoms

$$Q = q_0(\zeta) + q_1(\zeta)\eta + \ldots + q_{m-1}(\zeta)\eta^{m-1}$$

mit rationalen Coëfficienten, welches für sämmtliche Wurzelpaare von (14) verschwindet. Eliminirt man dann zwischen den Gleichungen

$$Q = 0$$

und

$$\eta^m - P(\zeta) = 0$$

die Unbekannte η, so erhält man eine Gleichung in ζ, welche sämmtliche ζ des Schema (14) zu Lösungen hat und ausserdem noch p andere,

$$Z_1,\ Z_2,\ \ldots\ldots\ Z_p,$$

welcher eben die Variablen der Additionsintegrale sind. Die den beiden Gleichungen gleichzeitig genügenden p Werthe von η

$$Y_1,\ Y_2,\ \ldots\ldots\ Y_p$$

geben die zugehörigen Irrationalitäten.

Die Werthe des Schema (14) sind aus den Gleichungen (12) und (13) zu entnehmen und es ist zu ersehen, dass die in der $(l+1)$ten Zeile enthaltenen Grössen aus denen der ersten Zeile entstehen, wenn man dort für y, $\varepsilon^l y$ setzt und ausserdem η mit $\varepsilon^l\eta$ vertauscht.

Man kann dies einfacher in folgender Weise ausdrücken. Setzt man in Q

$$\eta = \frac{\vartheta}{y}$$

$$q_r(\zeta) = t_r(\zeta) y$$

so geht Q über in

$$Q = t_0(\zeta) + t_1(\zeta)\vartheta + \dots + t_{m-1}(\zeta)\vartheta^{m-1}$$

dann ist

$$\vartheta_l^{(\alpha)} = \Phi(z, \varepsilon^l y, \zeta_l^{(\alpha)})\varepsilon^l y$$

oder kürzer

$$\vartheta_l^{(\alpha)} = \psi(z, \varepsilon^l y, \zeta_l^{(\alpha)}) \tag{15}$$

und es sind die Coëfficienten der Polynome t in Q so zu bestimmen, dass Q verschwindet für alle Werthepaare des Systems

$$\begin{array}{l} \zeta_0', \vartheta_0'; \; \zeta_0'', \vartheta_0''; \; \dots\dots \zeta_0^{(p)}, \vartheta_0^{(p)} \\ \zeta_1', \vartheta_1'; \; \zeta_1'', \vartheta_1''; \; \dots\dots \zeta_1^{(p)}, \vartheta_1^{(p)} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \zeta_{m-1}', \vartheta_{m-1}'; \; \zeta_{m-1}'', \vartheta_{m-1}''; \; \dots\dots \zeta_{m-1}^{(p)}, \vartheta_{m-1}^{(p)} \end{array} \tag{16}$$

Nun ist klar, dass hier die Grössen der $l+1$ten Zeile aus denen der ersten Zeile erhalten werden, wenn man y mit $\varepsilon^l y$ vertauscht.

Setzt man in Q

$$\begin{array}{ll} \text{für } \zeta, & \zeta_l^{(\alpha)} \\ \;\;\text{"}\;\; \vartheta, & \vartheta_l^{(\alpha)} \end{array}$$

so erhält man eine in den zu bestimmenden Grössen lineare Gleichung, welche z, $\varepsilon^l y$ und $\zeta_l^{(\alpha)}$ rational enthält.

Diese Function soll nun verschwinden für alle in der $(l+1)$ten Zeile von (14) oder (16) enthaltenen ζ, das heisst für alle Lösungen der Gleichungen (12). Das ist aber gleichbedeutend mit dem Bestehen von p Gleichungen, welche $\zeta_l^{(\alpha)}$ gar nicht mehr enthalten, rational sind in z und $\varepsilon^l y$ und linear in den zu bestimmenden Grössen.

Man erhält sie, wenn man Q, nachdem der Werth von $\vartheta_l^{(\alpha)}$ eingesetzt worden ist, nach Potenzen von $\zeta_l^{(\alpha)}$ ordnet, die so erhaltene Gleichung durch (12) dividirt und sämmtliche Coëfficienten

der Potenzen von ζ in dem Reste, der vom $(p-1)^{\text{ten}}$ Grade ist, Null setzt.

Diese Gleichungen seien

$$\begin{gathered} T_1(z, \varepsilon^l y) = 0 \\ T_2(z, \varepsilon^l y) = 0 \\ \cdots\cdots \\ T_p(z, \varepsilon^l y) = 0 \end{gathered}$$

Aus ihnen erhält man, nach den früher gemachten Bemerkungen die sämmtlichen pm Bestimmungsgleichungen, wenn man l der Reihe nach die Werthe

$$0, 1, 2, \ldots m-1$$

ertheilt. Aus der Gleichung

$$T_\alpha(z, \varepsilon^l y) = 0$$

werden dadurch die folgenden

$$\begin{gathered} T_\alpha(z, y) = 0 \\ T_\alpha(z, \varepsilon y) = 0 \\ \cdots\cdots \\ T_\alpha(z, \varepsilon^{m-1} y) = 0 \end{gathered} \tag{17}$$

welche aussagen, dass die Gleichung

$$T_\alpha(z, y) = 0 \tag{18}$$

für alle Lösungen der Gleichung

$$y^m - R(z) = 0$$

erfüllt ist. Man kann demnach die Gleichungen (17) durch m andere ersetzen, welche nur mehr z enthalten. Man erhält sie, indem man nach Potenzen von y ordnet, durch $y^m - R(z)$ dividirt und in dem Reste vom $(m-1)^{\text{ten}}$ Grade jeden Coëfficienten für sich Null setzt.

Die Unbekannten in Q bestimmen sich demnach aus mp Gleichungen als rationale Functionen von z allein.

Das Polynom Q nimmt desshalb die Form an

$$Q = Q_0(z, \zeta) + Q_1(z, \zeta)\vartheta + \ldots + Q_{m-1}(z, \zeta)\vartheta^{m-1}$$

oder

$$Q = Q_0(z, \zeta) + Q_1(z, \zeta) y\eta + \ldots + Q_{m-1}(z, \zeta)(y\eta)^{m-1}$$

Stellt man die Gleichung

$$Q = 0$$

mit der Gleichung

$$(y\eta)^m = R(z) P(z)$$

zusammen und eliminirt $y\eta$, so erhält man eine Gleichung in ζ, deren Coëfficienten in z rational sind und deren Lösungen die Grenzen der addirten Integrale sind und der zu addirenden.

Setzt man ferner in (12) für l die Werthe

$$0, 1, 2, \ldots (m-1)$$

und multiplicirt alle so entstehenden Gleichungen, so erhält man eine Gleichung in ζ, deren Coëfficienten in z rational, in den Lösungen der Gleichung

$$y^m - R(z) = 0$$

rational und symmetrisch sind, das heisst eine Gleichung in ζ, deren Coëfficienten rational in z allein sind. Ihre Lösungen sind die Grenzen der zu addirenden Integrale.

Dividirt man demnach die erste dieser Gleichungen durch die zweite, so erhält man eine Gleichung, deren Coëfficienten wieder rationale Functionen von z allein sind, deren Lösungen aber die gesuchten Grenzen

$$Z_1, Z_2, \ldots\ldots Z_p.$$

Die zugehörigen Irrationalitäten ergeben sich aus den beiden Gleichungen

$$Q = 0$$

$$(y\eta)^m - R(z) P(z) = 0$$

in der Form

$$Y_\alpha y = \Lambda(z, Z_\alpha)$$

wenn Λ eine rationale Function ist.

Die bisher angestellten Überlegungen sind offenbar von der Wahl der Grösse λ ganz unabhängig, so dass als Resultat aller vorhergehenden Rechnungen die Existenz des folgenden Systems von Differentialgleichungen sich ergibt.

$$\frac{\varphi_1(Z_1)\,dZ_1}{Y_1} + \frac{\varphi_1(Z_2)\,dZ_2}{Y_2} + \ldots + \frac{\varphi_1(Z_p)\,dZ_p}{Y_p} = \frac{\psi_1(z)\,dz}{y^{m-1}}$$

$$\frac{\varphi_2(Z_1)\,dZ_1}{Y_1^2} + \frac{\varphi_2(Z_2)\,dZ_2}{Y_2^2} + \ldots + \frac{\varphi_2(Z_p)\,dZ_p}{Y_p^2} = \frac{\psi_2(z)\,dz}{y^{m-2}}$$

. . . .

$$\frac{\varphi_p(Z_1)\,dZ_1}{Y_1^{m-1}} + \frac{\varphi_p(Z_2)\,dZ_2}{Y_2^{m-1}} + \ldots + \frac{\varphi_p(Z_p)\,dZ_p}{Y_p^{m-1}} = \frac{\psi_{m-1}(z)dz}{y}$$

Z und Y bestimmen sich in der zuletzt angegebenen Weise.

IV.

Ein wichtiger Speciallfall des Transformationsproblems ist die Reduction eines binomischen Integrals auf algebraische Functionen und Logarithmen.

Den bisher angestellten Betrachtungen entspricht der Satz, dass, wenn für

$$\int F(z,y)\,dz$$

überhaupt eine Reductionsgleichung besteht, sie nothwendig die Form haben muss

$$\int F(z,y)\,dz = u + A_1 \lg v_1 + A_2 \lg v_2 + \ldots + A_\nu \lg v_\nu,$$

wo u und v rationale Functionen von z und y sind.

Aber die bekannten Eigenschaften eines Logarithmus gestatten es, eine eigenthümliche Beschaffenheit der Functionen v anzugeben.

Setzt man in die Gleichung für y nach einander

$$y,\ \varepsilon y,\ \varepsilon^2 y,\ \ldots\ \varepsilon^{m-1} y\ \ldots\ (\varepsilon = e^{\frac{2\pi i}{m}})$$

multiplicirt die entstehenden Gleichungen mit

$$1,\ \varepsilon^l,\ \varepsilon^{2l},\ \ldots\ldots\ \varepsilon^{(m-1)l}$$

und addirt dann, so erhält man die Gleichung

$$\int \frac{f_l(z)dz}{y^l} = \frac{\varphi_l(z)}{y^l} + \sum_1^\nu A_\sigma \lg \{v_\sigma(y) \cdot v_\sigma(\varepsilon y)^{\varepsilon^l} \ldots . v_\sigma(\varepsilon^{m-1} y)^{\varepsilon^{(m-1)l}}\}$$

Führt man nun für y' die Irrationalität $s_l(z)$ ein, so erkennt man, dass die Möglichkeit der Reduction an die Existenz von Gleichungen

$$\int\frac{f(z)\,dz}{s(z)}=\frac{\varphi(z)}{s(z)}+\sum_1^{\nu}A_\sigma\lg\{v_\sigma(s)\,v_\sigma(\alpha s)^\alpha v_\sigma(\alpha^2 s)^{\alpha^2}\ldots v_\sigma(\alpha^{m-1}s)^{\alpha^{m-1}}\}$$

gebunden ist, wenn α eine bestimmte m^{te} Einheitswurzel ist, während der Index von $s(z)$ der Einfachheit wegen weggelassen wird.

Für die linke Seite dieser Gleichung benützt man die in (II) angegebene Formel für die Reduction eines binomischen Integrals auf Normalformen, so dass die zu untersuchende Relation in der Gestalt

$$1)\quad C_1\int\frac{s(a_1)\,dt}{(z-a_1)s(z)}+C_2\int\frac{s(a_2)\,dz}{(z-a_2)\,s(z)}+\ldots\ldots+C_\mu\int\frac{s(a_\mu)dz}{(z-a_\mu)\,s(z)}$$

$$+\sum_0^{p-2}{}_k B_k\int\frac{z^k\,dz}{s(z)}+\frac{\psi(z)}{s(z)}=\frac{\varphi(z)}{s(z)}+\sum_1^{\nu}A_\sigma\lg w_\sigma,$$

wobei von der abkürzenden Bezeichnung

$$w_\sigma=v_\sigma(s)\,v_\sigma(\alpha s)^\alpha\ldots\ldots v_\sigma(\alpha^{m-1}s)^{\alpha^{m-1}}$$

Gebrauch gemacht wird.

Es soll nun zunächst der einfachere Fall einer Reduction auf algebraische Functionen allein behandelt werden.

Dann ist für 1) die Gleichung

$$2)\qquad\sum C_\mu\int\frac{s(a_\mu)\,dt}{s(z)\,(z-a_\mu)}+\sum_0^{p-2}{}_k B_k\int\frac{z^k\,dz}{s(z)}+\frac{\psi(z)}{s(z)}=\frac{\varphi(z)}{s(z)}$$

zu Grunde zu legen.

Man sieht unmittelbar, dass der Coëfficient eines jeden Integrals, das logarithmisch unendlich wird, für sich verschwinden muss, weil die linke Seite von (2) für keinen Werth von z logarithmisch unendlich werden soll.

Setzt man nun

$$\varphi(z)-\psi(z)=\chi(z)$$

$$B_0+B_1 z+\ldots+B_{p-2}z^{p-2}=\omega(z),$$

so geht 2) in

$$\int \frac{\omega(z)\,dz}{s(z)} = \frac{\chi(z)}{s(z)}$$

über. Aber von dieser Gleichung zeigt man leicht, dass sie nur dann bestehen kann, wenn jede Seite derselben identisch verschwindet.

Die linke Seite bleibt für alle endlichen Werthe von z endlich. Dasselbe muss daher auch für die rechte Seite gelten, es ist demgemäss $\chi(z)$ eine ganze Function, welche überdies noch den Factor

$$R(z) = (z-\alpha_1)(z-\alpha_2) \ldots\ldots (z-\alpha_\rho)$$

enthalten muss, wenn die rechte Seite auch für die Nullwerthe von $s(z)$ endlich bleiben soll. Dann wird aber $\chi(z)$ mindestens vom Grade ρ sein.

Für $z = \infty$ wird die linke Seite von der Ordnung

$$\rho - 1 - \tau$$

unendlich, wenn τ die Dimension von $s(z)$ bezeichnet; die rechte Seite hingegen mindestens von der Ordnung

$$\rho - \tau,$$

womit die Unmöglichkeit der Gleichung dargethan ist.

Damit also ein binomisches Integral reducirbar sei auf eine algebraische Function allein, ist es erforderlich und hinreichend, dass in der Reduction desselben auf Normalformen der Coëfficient eines jeden Normalintegrals für sich verschwindet.

Von diesem Resultate soll weiter unten eine Anwendung gemacht werden.

Es erübrigt noch die Beantwortung der allgemeineren Frage, unter welchen Bedingungen eine Relation von der Form (1) möglich ist.

Der Kürze halber soll in der Folge eine Grösse

$$m = m^{(0)} + m^{(1)}\alpha + m^{(2)}\alpha^2 + \ldots + m^{(m-1)}\alpha^{m-1}$$

eine ganze complexe Zahl genannt werden, sobald

$$m^{(0)},\ m^{(1)},\ \ldots\ m^{(m-1)}$$

ganze reelle Zahlen sind.

Zwischen den Coëfficienten

$$C_1, C_2, \ldots . C_\mu$$

der Integrale dritter Gattung können nun im Allgemeinen lineare, homogene Relationen mit complexen ganzzahligen Coëfficienten stattfinden, dann wird es möglich sein, dieselben durch eine (im Allgemeinen) geringere Anzahl von Grössen

$$E_1, E_2, \ldots . E_n$$

linear, homogen und complex-ganzzahlig auszudrücken, so dass zwischen diesen Grössen keine solche Relation mehr stattfindet.

Es sei also

$$3)\quad \begin{aligned} C_1 &= m_{11}E_1 + m_{12}E_2 + \;.\; + m_{1,n}E_n \\ C_2 &= m_{21}E \;+ m_{22}E_2 + \ldots + m_{2n}E_n \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ C_\mu &= m_{\mu 1} \quad + m_{\mu,2}E_2 + \ldots + m_{\mu,n}E_n. \end{aligned}$$

Werden diese Werthe in (1) eingeführt, so erhält man

$$4)\quad \begin{aligned} &E_1 \left\{ m_{11}\int\frac{s(a_1)\,dz}{(z-a_1)\,s(z)} + m_{21}\int\frac{s(a_2)\,dz}{(z-a_2)\,s(z)} + \ldots \right. \\ &\qquad\qquad \left. + m_{\mu,1}\int\frac{s(a_\mu)\,dz}{(z-a_\mu)\,s(z)} \right\} \\ &+ E_2 \left\{ m_{12}\int\frac{s(a_1)\,dz}{(z-a_1)\,s(z)} + m_{22}\int\frac{s(a_2)\,dz}{(z-a_2)\,s(z)} + \ldots \right. \\ &\qquad\qquad \left. + m_{\mu,2}\int\frac{s(a_\mu)\,dz}{(z-a_\mu)\,s(z)} \right\} \\ &+ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &+ E_n \left\{ m_{1n}\int\frac{s(a_1)\,dz}{(z-a_1)\,s(z)} + m_{2n}\int\frac{s(a_2)\,dz}{(z-a_2)\,s(z)} + \ldots \right. \\ &\left. + m_{\mu,n}\int\frac{s(a_\mu)\,dz}{(z-a\;)\,s(z)} \right\} + \Sigma\, B_k\int\frac{z^k\,dz}{s(z)} + \frac{\psi(z)}{s(z)} = \\ &= \frac{\varphi(z)}{s(z)} + A_1 \lg w_1 + A_2 \lg w_2 + \ldots + A_\nu \lg w_\nu. \end{aligned}$$

Um nun durch Vergleichung der logarithmischen Unstetigkeiten auf beiden Seiten dieser Gleichung zu neuen Relationen zu

gelangen, ist es vortheilhaft, zunächst den Ausdruck

$$\lg w = \lg\{v(s)\,v(\alpha s)^{\alpha}\ \ldots\ldots\ v(\alpha^{m-1}s)^{\alpha^{m-1}}\}$$

für sich zu betrachten.

Es ist

$$v(s) = \frac{p_0 + p_1 s + \ldots + p_{m-1} s^{m-1}}{q}$$

wenn p, q ganze Functionen von z sind. Dann ist aber der Nenner von w

$$q^{1+\alpha+\alpha^2+\ldots+\alpha^{\mu-1}} = 1$$

so dass es erlaubt sein wird von vornherein

$$v = p_0 + p_1 s + p_2 s^2 + \ldots + p_{m-1} s^{m-1}$$

zu setzen.

Der Einfachheit wegen soll auch noch die Voraussetzung gemacht werden, dass $z = \infty$ ein Verzweigungswerth von $s(z)$ ist, was man in jedem Falle durch eine einfache Substitution erreicht, dann wird kein Normalintegral zweiter Gattung logarithmisch unendlich.

Sei nun $z = \gamma$ ein Werth, für welchen $\lg w_r$ unstetig wird, indem die Functionen

$$v_r(s),\ v_r(\alpha s),\ \ldots\ v_r(\alpha^{m-1}s)$$

für diesen Werth von z und einen bestimmten zugehörigen von $s(z)$ Null werden, wie

$$(z-\gamma)^{k_r^{(0)}},\ (z-\gamma)^{k_r^{(1)}},\ \ldots\ (z-\gamma)^{k_r^{(m-1)}}$$

und die k positive ganze Zahlen sind.

Ist, was immer vorausgesetzt werden kann, die Reduction auf die einfachste Weise, das heisst mit Hilfe der geringsten Anzahl von Logarithmen bewerkstelligt, so lässt sich leicht zeigen, dass γ entweder eine der Grössen a oder ein Verzweigungspunkt von $s(z)$ ist.

Denn setzt man

$$k_r = k_r^{(0)} + k_r^{(1)}\alpha + \ldots k_r^{(m-1)}\alpha^{m-1}$$

so wird $\lg w_r$ unendlich wie

$$k_r \lg(z-\gamma).$$

Die ganze rechte Seite wird also in diesem Punkte unstetig, wie

$$(k_1 A_1 + k_2 A_2 + \ldots + k_\nu A_\nu) \lg(z - \gamma).$$

Ist γ von a verschieden, so muss

$$k_1 A_1 + k_2 A_2 + \ldots + k_\nu A_\nu = 0$$

sein, weil dann die linke Seite für denselben Punkt endlich bleibt.

Diese letzte Gleichung ist aber, falls nicht sämmtliche k für sich verschwinden, eine lineare, homogene complex-ganzzahlige Relation für die A.

Soll nun jedes k für sich Null sein, so wird entweder $z = \gamma$ ein Nullwerth von $s(z)$ sein, oder es werden die Functionen

$$v(s),\ v(\alpha s) \ldots v(\alpha^{m-1} s)$$

einen Factor gemein haben, was von vornherein auszuschliessen ist.

Dass aber eine solche Relation zwischen den A unstatthaft ist, lässt sich leicht zeigen. Denn bestehen solche Relationen, so lassen sich jedenfalls die A durch eine geringere Anzahl von Grössen M linear, homogen und complex-ganzzahlig ausdrücken

$$A_1 = \mu_{11} M_1 + \mu_{12} M_2 + \ldots + \mu_{1m} M_m$$
$$A_2 = \mu_{21} M_1 + \mu_{22} M_2 + \ldots + \mu_{2m} M_m$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$A_\nu = \mu_{\nu,1} M_1 + \mu_{\nu,2} M_2 + \ldots + \mu_{\nu,m} M_m$$

und es ist

$$\mu_{k\lambda} = \mu_{k\lambda}^{(0)} + \mu_{k,\lambda}^{(1)} \alpha + \ldots + \mu_{k,\lambda}^{(m-1)} \alpha^{m-1}.$$

Mit Hilfe dieser Ausdrücke ist aber

$$A_1 \lg w_1 + A_2 \log w_2 + \ldots + A_\nu \lg w_\nu$$
$$= M_1 \lg w_1^{(\prime)} + M_2 \lg w_2^{(\prime)} + \ldots M_m \lg w_m^{(\prime)}$$

und

$$w_r^{(1)} = w_1^{\mu_{1r}} w_2^{\mu_{2r}} \ldots w_\nu^{\mu_{\nu r}}$$

$$= v_r^{(1)}(s) v_r^{(1)}(\alpha s)^\alpha \ldots v_r^{(1)}(\alpha^{m-1} s)^{\alpha^{m-1}}$$

und man hat

$$v_r^{(1)}(s) = v_1(s)^{\overset{(0)}{\mu_{1r}}} . v_2(s)^{\overset{(0)}{\mu_{2r}}} \ldots\ldots v_\nu(s)^{\overset{(0)}{\mu_{\nu r}}} \times$$

$$\times\, v_1(\alpha s)^{\mu_{1r}^{(m-1)}} \cdot v_2(\alpha s)^{\mu_{2r}^{(m-1)}} \cdots\cdots v_\nu(\alpha s)^{\mu_{\nu r}^{(m-1)}}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$v_1(\alpha^{m-1}s)^{\mu_{1r}^{(1)}} \cdot v_2(\alpha^{m-1}s)^{\mu_{2r}^{(1)}} \cdots\cdots v_\nu(\alpha^{m-1}s)^{\mu_{\nu r}^{(1)}}$$

Diesen Gleichungen zufolge ist der Character der neuen Argumente $w_r^{(1)}$ derselbe, wie der von w_r, es erscheint demnach eine Verringerung der Zahl der Logarithmen möglich, was gegen die Voraussetzung ist.

Demnach ist in der That γ einer der Werthe a, oder ein Nullwerth von $s(z)$.

Es mag nun angenommen werden, dass allgemein

$$\lg w_r$$

in den Punkten $a_1, a_2, \ldots a_\mu$

unendlich werde, wie

$$k_{1r} \lg(z-\alpha_1),\; k_{2,r} \lg(z-\alpha_2),\; \ldots\; k_{\mu,r} \lg(z-\alpha_\mu),$$

wo die k ganze complexe Zahlen sind. In der That sind nach dem Vorhergehenden die Unstetigkeiten der Logarithmen von dieser Form.

Vergleicht man nun zu demselben Punkte gehörige Unstetigkeiten von (4) zu beiden Seiten, so ergibt diese Vergleichung das folgende Gleichungssystem:

$$\begin{array}{rl} & m_{11}E_1 + m_{12}E_2 + \ldots + m_{1n}E_n = k_{11}A_1 + k_{12}A_2 + \ldots + k_{1\nu}A_\nu \\ 5) & m_{21}E_1 + m_{22}E_2 + \ldots + m_{2n}E_n = k_{21}A_1 + k_{22}A_2 + \ldots + k_{2\nu}A_\nu \\ & \cdots\cdots\cdots\cdots \\ & m_{\mu,1}E_1 + m_{\mu,2}E_2 + \ldots + m_{\mu,n}E_n = k_{\mu 1}A_1 + k_{\mu 2}A_2 + \ldots + k_{\mu,\nu}A. \end{array}$$

Die Anzahl dieser Gleichungen ist μ und es ist

$$\mu \geqq n$$

Angenommen, es sei andererseits

$$\mu < \nu$$

so könnte man aus diesen Gleichungen μ von den A, etwa

$$A_1, A_2, \ldots\ldots A_\mu$$

durch

$$\frac{E_1}{N}, \frac{E_2}{N}, \ldots \frac{E_n}{N}, \frac{A_{\mu+1}}{N}, \ldots \frac{A_\nu}{N}$$

linear, homogen und complex-ganzzahlig ausdrücken, wenn N die Determinante aus den Coëfficienten von

$$A_1, A_2, \ldots\ldots A_\mu$$

ist. Die rechte Seite von (4) könnte dann in die Form

$$\frac{E_1}{N}\lg w_1^{(1)} + \frac{E_2}{N}\lg w_2^{(1)} + \ldots + \frac{E_n}{N}\lg w_n^{(1)} + \frac{A_{\mu+1}}{N}\lg w_{n+1}^{(1)} + \ldots$$

gebracht werden. Dann würde die Vergleichung der Coëfficienten logarithmischer Unstetigkeiten zu beiden Seiten der Gleichung weitere Bestimmungsgleichungen für die Grössen

$$A_{\mu+1} \ldots A_\nu$$

ergeben, das aber ist gegen die Annahme.

Es ist daraus zu sehen, dass

$$\mu \geqq \nu$$

ist, dass sich somit aus (5) sämmtliche A ausrechnen lassen müssen und zwar als lineare, homogene, complex-ganzzahlige Functionen von

$$\frac{E_1}{N}, \frac{E_2}{N}, \ldots \frac{E_n}{N}$$

wenn N eine ganze complexe Zahl ist.

Setzt man in die Gleichung (4) ein, so erhält man im Hinblick auf bereits erwähnte Umformungen der logarithmischen Argumente

$$E_1 \left\{ m_{11}\int\frac{s(a_1)dz}{(z-a_1)s(z)} + m_{21}\int\frac{s(a_2)dz}{(z-a_2)s(z)} + \ldots \right.$$
$$\left. + m_{\mu,1}\int\frac{s(a_\mu)dz}{(z-a_\mu)s(z)} \right\}$$

$$+E_2 m_{12}\left\{\int\frac{s(a_1)dz}{(z-a_1)s(z)}+m_{22}\int\frac{s(a_2)dz}{(z-a_2)s(z)}+\dots\right.$$

$$\left.+m_{\mu 1}\int\frac{s(a_\mu)dz}{(z-a_\mu)s(z)}\right\}$$

$$+\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$6)\qquad +E_n\left\{m_{1n}\int\frac{s(a_1)dz}{(z-a_1)s(z)}+m_{2n}\int\frac{s(a_2)dz}{(z-a_2)s(z)}+\dots\right.$$

$$\left.+m_{\mu,n}\int\frac{s(a_\mu)dz}{(z-a_\mu)s(z)}\right\}+\sum B_k\int\frac{z^k dz}{s(z)}+\frac{\psi(z)}{s(z)}=$$

$$=\frac{\varphi(z)}{s(z)}+\frac{E_1}{N}\lg W_1+\frac{E_2}{N}\lg W_2+\dots+\frac{E_n}{N}\lg W_n.$$

Die Vergleichung der Unstetigkeitscoëfficienten zu beiden Seiten dieser Gleichung muss nach dem Vorhergehenden Identitäten ergeben.

Setzt man nun fest, dass

$$W_r$$

in den Punkten

$$a_1, a_2, \dots a_\mu$$

unendlich wird, wie

$$k_{1r}\lg(z-a_1),\ k_{2r}\lg(z-a_2),\ \dots\ k_{\mu,r}\lg(z-a_\mu)$$

so finden auch die Gleichungen statt,

$$m_{1r}=\frac{k_{1r}}{N},\ m_{2r}=\frac{k_{2r}}{N},\ \dots\ m_{\mu,r}=\frac{k_{\mu,r}}{N}$$

für jeden Werth

$$r=1,2,3,\dots n$$

Wird nun die Gleichung (6) auf Null reducirt, so erhält man als Factor von E_r den Ausdruck

$$m_{1r}\int\frac{s(a_1)dz}{(z-a_1)s(z)}+m_{2r}\int\frac{s(a_2)dz}{(z-a_2)s(z)}+\dots$$

$$+m_{\mu r}\int\frac{s(a_\mu)dz}{(z-a_\mu)s(z)}-\frac{1}{N}\lg W_r$$

Dieser Ausdruck ist ein binomisches Integral, das für keinen Werth von z unendlich wird, es ist demnach im Allgemeinen ein Integral erster Gattung. Dann ist aber (6) eine Relation zwischen

Integralen erster und zweiter Gattung und algebraischen Functionen. Eine solche wurde bereits untersucht und gefunden, dass sie nur dann bestehen kann, wenn der Coëfficient eines jeden Normalintegrals für sich verschwindet.

Aus alledem geht hervor, dass die Untersuchung, ob ein gegebenes binomisches Integral auf Logarithmen reducirbar ist, oder nicht und welche Argumente den Logarithmen zukommen, die Lösung zweier Aufgaben fordert.

Wenn die irreductiblen Grössen

$$E_1,\ E_2,\ \ldots\ldots\ E_n,$$

auf welche sich die Constanten C zurückführen lassen, gefunden sind, so ist noch nachzusehen, ob die Summe

$$\sum_{1}^{\mu}{}_{\sigma}\, m_{\sigma,r} \int \frac{s(a_\sigma)\,dz}{(z-a_\sigma)\,s(z)}$$

durch Hinzufügung von Integralen erster Gattung zu dem Ausdrucke

$$\frac{1}{N} \lg W_r$$

ergänzt werden kann und es zeigt sich zugleich, dass eine solche Relation die allgemeinste ist, welche zwischen Logarithmen und binomischen Integralen besteht. Sie führt auf das Abel'sche Theorem zurück.

Es verdient noch bemerkt zu werden, dass eine Reduction auf Logarithmen unmöglich ist, wenn nicht ein jeder Coëfficient eines Normalintegrals zweiter Gattung, wie ihn die allgemeine Reduction unmittelbar ergibt, für sich verschwindet.

Eine einfache Anwendung der im Vorhergehenden entwickelten Principien gestattet folgendes Beispiel.

In den Elementen der Integralrechnung behandelt man die Aufgabe, die für die Ausführbarkeit des Integrals

$$\int z^{\frac{\gamma}{\delta}} \left(1+z^{\frac{\mu}{\nu}}\right)^{\frac{\alpha}{\beta}} dz$$

in geschlossener Form hinreichenden Bedingungen anzugeben. Nun ist es leicht, die hinreichenden und nothwendigen Bedingungen anzugeben, dafür, dass das Integral auf algebraische Functionen und Logarithmen reducirbar sei, was hier mit der Integration in geschlossener Form gleichbedeutend ist.

Man darf annehmen, dass der Bruch $\frac{\mu}{\nu}$ positiv ist, denn der entgegengesetzte Fall wird durch eine einfache Substitution auf diesen zurückgeführt.

Setzt man

$$(1+z^{\frac{\mu}{\nu}})^{\frac{1}{\beta}} = y$$

$$\frac{\mu}{\nu}\left(\frac{\gamma}{\delta}+1\right)-1 = k-\frac{n}{m}$$

$$\alpha+\beta-1 = l$$

so geht das vorgelegte in ein binomisches Integral

$$\int \frac{(y^\beta-1)^k y^l\, dy}{\sqrt[m]{(y^\beta-1)^n}}$$

über.

Ist $\frac{n}{m}$ eine ganze Zahl, so hat man überdies das Integral einer rationalen Function.

Sei $\frac{n}{m}$ eine echt gebrochene Zahl. Die partielle Integration, liefert in bekannter Weise Formeln, welche das gegebene Integral, abgesehen von algebraischen Functionen auf ein einziges binomisches Integral reduciren

$$A\int \frac{y^{\rho-1}dy}{(y^\beta-1)^{\frac{n}{m}}},$$

dessen Coëfficient A, wie eben diese Formeln unmittelbar zeigen nicht verschwindet und worin

$$1 \leqq \rho < \beta$$

ist. Hier sind nun zwei Fälle zu unterscheiden. Ist

$$\frac{\beta n}{m}$$

eine gebrochene Zahl, so ist das letzte Integral ein irreductibles Normalintegral.

Ist aber

$$\frac{\beta n}{m}$$

eine ganze Zahl, so liefert die Entwicklung von

$$y^{\rho-1}(y^{\beta}-1)^{-\frac{n}{m}}$$

nach fallenden Potenzen von y dann, und nur dann einen Posten mit der negativen ersten Potenz, wenn

$$\beta\frac{n}{m}=\rho$$

ist. In diesem Falle hat man

$$\int\frac{y^{\rho-1}dy}{(y^{\beta}-1)^{\frac{n}{m}}}=-\frac{1}{\beta}\lg\left\{[(y^{\beta}-1)^{\frac{1}{\beta}}-y][\varepsilon(y^{\beta}-1)^{\frac{1}{\beta}}-y]^{\varepsilon^{\rho}}\dots\right.$$

$$\left.[\varepsilon^{\beta-1}(y^{\beta}-1)-y]^{\varepsilon^{(\beta-1)\rho}}\right\}$$

$$\varepsilon=e^{-\frac{2\pi i}{\beta}}$$

Es ist also für die Ausführbarkeit des gegebenen Integrals eine der beiden Bedingungen zugleich nothwendig und hinreichend, dass entweder

$$\frac{\nu}{\mu}\left(\frac{\gamma}{\delta}+1\right)$$

eine ganze Zahl ist, oder

$$\beta\frac{\nu}{\mu}\left(\frac{\gamma}{\delta}+1\right)+\rho=0$$

ist. Das zweite Kriterium lässt sich einfacher schreiben, denn die erwähnten Reductionsformeln ergeben

$$\rho=-q\beta+\alpha$$

demnach muss

$$\frac{\nu}{\mu}\left(\frac{\gamma}{\delta}+1\right)+\frac{\alpha}{\beta}=q$$

eine ganze Zahl sein.

Ist

$$\frac{\mu}{\nu}$$

eine negative Zahl, so geht vermöge der erwähnten Substitution das erste Kriterium in das zweite über, das zweite aber in das erste, so dass alle Fälle erschöpft erscheinen.

Algorithmen zur Bestimmung des verallgemeinerten Legendre'schen Symbols.

Von Leopold Gegenbauer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Gauss hat bekanntlich einen höchst eleganten Algorithmus zur Bestimmung des quadratischen Charakters einer gegebenen Zahl in Bezug auf eine Primzahl eingeführt, welcher auf der wiederholten Anwendung des Reciprocitätsgesetzes beruht. Dieser Algorithmus kann natürlich auch zur Bestimmung des von Jacobi verallgemeinerten Legendre'schen Zeichens angewendet werden. Das Gauss'sche Verfahren führt sehr rasch zum Ziele und lässt daher in praktischer Beziehung durchaus nichts zu wünschen übrig; allein es hat in theoretischer Hinsicht den Nachtheil, dass man bezüglich der Natur der bei demselben auftretenden Zahlen nach dem Modul 2 von vorneherein nichts weiss. Ein theoretisch in jeder Hinsicht befriedigendes Verfahren wird dasjenige sein, bei welchem man stets in der Sphäre der ungeraden Zahlen bleibt, da man bei einem solchen Verfahren nicht genöthigt ist, den Ergänzungssatz für die Zahl 2 anzuwenden. Man kann, wie Eisenstein und Kronecker hervorgehoben haben, einen Algorithmus zur Bestimmung des Legendre'schen Zeichens aufstellen, bei welchem nur ungerade Zahlen auftreten, wenn nur das Vorzeichen des jeweiligen Divisionsrestes, der beim Gauss'schen Verfahren stets positiv genommen wird, beliebig ist, so dass man positive und negative Reste zu nehmen berechtigt ist. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, hat Herr Kronecker ein sehr interessantes Verfahren zur Bestimmung des Legendre'schen Zeichens aufgestellt.

Herr Sylvester hat der Pariser Akademie in ihrer Sitzung vom 3. Mai 1880 eine Note überreicht, in welcher er einen höchst einfachen Algorithmus zur Bestimmung des verallgemeinerten

Legendre'schen Zeichens mittheilt, der auf dem eben erwähnten Eisenstein'schen Gedanken beruht. (Sur la loi de réciprocité dans la théorie des nombres. Note de M. Sylvester. C. R. XC. Nr. 18, p. 1053 ff.) Die in der erwähnten Note aus zwei zu einander relativ primen Zahlen n, n_1 $(n > n_1)$ abgeleitete „chaîne réductive impaire" ist nichts Anderes als die Reihe der bei der Kettenbruchentwicklung von $\frac{n_1}{n}$ auftretenden Reste, wenn man nur festsetzt, dass man den jeweiligen Quotienten gerade, die Reste daher positiv und negativ und die Theilzähler gleich $+1$ nimmt. Hat man nämlich:

$$\begin{aligned} n &= g_1 n_1 + n_2 \\ n_1 &= g_2 n_2 + n_3 \\ &\cdots\cdots \\ n_{\nu-2} &= g_{\nu-1} n_{\nu-1} + n_\nu \quad [n_\nu = \pm 1] \end{aligned}$$

mit der Bestimmung, dass g_λ die an dem Bruche $\frac{n_{\lambda-1}}{n_\lambda}$ liegende nächste gerade ganze Zahl ist, so sind die n_λ nothwendig sämmtlich ungerade und man hat, wenn ε_λ das Zeichen von n_λ, also $\varepsilon_\lambda n_\lambda > 0$ ist, nach dem Reciprocitätsgesetze:

$$\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{1}{4} \sum\limits_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} [(n_\lambda - 1)(n_{\lambda-1} - 1) + (\varepsilon_\lambda - 1)(\varepsilon_{\lambda-1} - 1)]}$$

Da jedesmal, wenn nicht gleichzeitig ε_λ und $\varepsilon_{\lambda-1} = -1$ ist, das Product $(\varepsilon_\lambda - 1)(\varepsilon_{\lambda-1} - 1)$ verschwindet, da ferner, wenn nicht gleichzeitig n_λ und $n_{\lambda-1} \equiv -1 \pmod{4}$ ist, $(n_\lambda - 1)(n_{\lambda-1} - 1) \equiv 0 \pmod{8}$ ist, während, wenn die Congruenzen $n_\lambda \equiv -1 \pmod{4}$ und $n_{\lambda-1} \equiv -1 \pmod{4}$ gleichzeitig stattfinden, das eben erwähnte Product $\equiv 1 \pmod{4}$ ist, so erhält man aus dieser Gleichung unmittelbar den Sylvester'schen Satz, welcher lautet:

Um den Werth von $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ zu finden, hat man in der durch die obigen Gleichungen angegebenen Weise eine Kette von ungeraden

Zahlen, die mit n und n_1 beginnt, und aus derselben eine zweite, die aus den Viererresten der Glieder der ersten Kette besteht, herzuleiten; je nachdem die Anzahl der negativen Zeichenfolgen der ersten Reihe vermehrt um die Anzahl derselben Folgen der zweiten Kette gerade oder ungerade ist, ist $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ positiv oder negativ.

Herr Sylvester braucht zur Bestimmung des Legendre'schen Zeichens, wie man sieht, die Bildung zweier Reihen von Zahlen. Es lassen sich nun andere Algorithmen aufstellen, welche nur die Bildung einer Reihe von Zahlen erheischen.

Bei dem Sylvester'schen Verfahren sind die auftretenden Zahlen insgesammt congruent 1 nach dem Modul 2, es lassen sich nun aber aus zwei gegebenen Zahlen n, n_1 nach einem bestimmten Gesetze auch Reihen von Zahlen herleiten, deren einzelne Glieder abwechselnd verschiedenen Charakter nach dem Modul 2 haben, also abwechselnd congruent 0 oder 1 (mod. 2) sind. Mit Hilfe der Vorzeichen der in einer solchen Reihe auftretenden Zahlen wird man wieder das Symbol $\left(\frac{n_1}{n}\right)$ leicht bestimmen können.

Es sollen nun zwei auf diesem Gedanken basirende Algorithmen abgeleitet werden.

Es seien n und n_1 zwei zu einander relativ prime Zahlen, $n > n_1$ und n ungerade.

Man entwickle $\frac{-2n_1}{n}$ in einen Kettenbruch mit der Bestimmung, dass die jeweiligen Theilnenner gerade, die Theilzähler gleich —1 sein sollen. Die auf einander folgenden Reste sind entweder positiv oder negativ und haben abwechselnd verschiedenen Charakter nach dem Modul 2; es können daher auch zwei unmittelbar auf einander folgende Reste niemals einander gleich sein.

Die Reihe der Reste schliesst nach den gemachten Voraussetzungen mit ± 1 ab. Bezeichnet man wieder die auftretenden Reste mit n_λ, das Zeichen von n_λ mit ε_λ und den letzten Rest mit n_ν, so erhält man die Relation:

$$\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{2\sum\limits_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} + (n-1)^2}{8}}$$

Ist nun:

$$n \equiv \varepsilon \pmod{4},$$

wo $\varepsilon = \pm 1$ ist, so ist:

$$(n-1)^2 \equiv (\varepsilon-1)^2 \pmod{16}.$$

Es ist daher:

$$\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{2\sum\limits_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} + (\varepsilon-1)^2}{8}}$$

Nun ist der in dieser Gleichung auftretende Exponent von -1 gerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv -\frac{(\varepsilon-1)^2}{2} \pmod{8}$$

ist, er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv 4 - \frac{(\varepsilon-1)^2}{2} \pmod{8}$$

ist, d. h. er ist gerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv 0, 6 \pmod{8}$$

ist, er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv 2, 4 \pmod{8}$$

ist. Man hat daher den Satz:

Entwickelt man $\frac{-2n_1}{n}$ in einen Kettenbruch, dessen Theilzähler -1, dessen Theilnenner gerade sind, und betrachtet die Reihe der auftretenden Reste incl. n und $-2n_1$, so ist $\left(\frac{n_1}{n}\right) = +1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen dieser Reihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent 0 oder 6 nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right) = -1$, wenn diese Differenz congruent 2 oder 4 ist.

Will man z. B. den Werth von $\left(\frac{173}{913}\right)$ bestimmen, so hat man $\frac{-346}{913}$ in einen Kettenbruch in der angegebenen Weise zu entwickeln. Die bei dieser Entwicklung auftretenden Reste sind:

$$+913, \ -346, \ -221, \ -96, \ +27, \ -16, \ +5, \ -4, \ +3, \ -2, \ +1.$$

Diese Zahlenreihe enthält 8 Zeichenwechsel und 2 Zeichenfolgen; es ist daher, weil $-6 \equiv 2 \pmod{8}$ ist:

$$\left(\frac{173}{913}\right) = -1.$$

Es soll nun ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Legendre'schen Symbols hergeleitet werden.

Es seien n und n_1 zwei zu einander relativ prime Zahlen und es soll $\frac{n}{2n_1}$ in einen Kettenbruch entwickelt werden, dessen Theilzähler -1, dessen Theilnenner gerade sind.

Die Reste sind auch bei dieser Entwicklung theils positiv, theils negativ und haben abwechselnd verschiedenen Charakter nach dem Modul 2. Sie sollen, wie früher, mit n_λ, das Zeichen von n_λ mit ε_λ und der letzte, welcher gleich ± 1 ist, mit n_ν bezeichnet werden, n soll wie früher, $\equiv \varepsilon \pmod{4}$ sein.

Man hat alsdann:

$$\left(\frac{n_1}{n}\right) = (-1)^{\frac{\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} - 4 + 3\varepsilon}{4}}$$

Der in dieser Gleichung vorkommende Exponent von —1 ist gerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv 4-3\varepsilon \pmod{8}$$

ist, er ist ungerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv -3\varepsilon \pmod{8}$$

ist, d. h. er ist gerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv 1,\ 7 \pmod{8}$$

ist, er ist hingegen ungerade, wenn:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=\nu} \varepsilon_\lambda \varepsilon_{\lambda-1} \equiv 3,\ 5 \pmod{8}$$

ist. Man hat daher die Regel:

Entwickelt man $\frac{n}{2n_1}$ in einen Kettenbruch, dessen Theilzähler —1, dessen Theilnenner gerade sind und betrachtet die Reihe der hierbei auftretenden Reste incl. n und $2n_1$, so ist $\left(\frac{n_1}{n}\right) = +1$, wenn die Anzahl der Zeichenfolgen dieser Reihe vermindert um die Anzahl der Zeichenwechsel congruent 1 oder 7 nach dem Modul 8 ist, es ist $\left(\frac{n_1}{n}\right) = -1$, wenn diese Differenz congruent 3 oder 5 ist.

Es mag bemerkt werden, dass bei beiden Algorithmen der Zähler des in einen Kettenbruch zu entwickelnden Bruches um ein gerades Vielfache des Nenners vermehrt oder vermindert werden darf.

Zur Bestimmung von $\left(\frac{423}{617}\right)$ erhält man nach der zweiten Methode die Zahlenreihe:

$$+846,\ +617,\ +388,\ +159,\ -70,\ -19,\ -6,\ -5,\ -4,\ -3,\ -2,\ -1.$$

Diese Reihe hat 10 Folgen und 1 Wechsel, es ist daher, weil $9 \equiv 1 \pmod{8}$ ist,

$$\left(\frac{423}{617}\right) = +1.$$

Über eine specielle symmetrische Determinante.

Von Leopold Gegenbauer.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Die schon von Bessel bemerkte doppeltorthosymmetrische Determinante:

$$\left| a_{\iota-\varkappa} \right| (\iota, \varkappa = 0, 1, 2, \ldots n-1)$$

in welcher sämmtliche Indices nach dem Modul n zu nehmen sind, hat die interessante Eigenschaft, dass sie sich unter Adjunction von $n$ten Einheitswurzeln als ein Product von n homogenen linearen Functionen der Elemente darstellen lässt. Ein wesentliches Merkmal dieser Determinante ist, dass sowohl jede Horizontal-, als auch jede Verticalreihe derselben alle verschiedenen Elemente enthält, und dass die einzelnen Reihen aus der ersten durch cyklische Permutation der Elemente hervorgehen. Herr M. Nöther hat in der jüngsten Zeit eine allgemeinere Determinante untersucht (Notiz über eine Classe symmetrischer Determinanten. Von M. Nöther in Erlangen. Mathem. Annalen, XVI. Bd., 4. Heft, p. 551 ff.), in welcher nicht nur die oben erwähnte, sondern auch andere in der Theorie der Thetafunctionen von beliebig vielen Argumenten auftretende Determinanten als specielle Fälle enthalten sind.

Die von Herrn M. Nöther untersuchte Determinante vom Grade $n_1 . n_2 \ldots n_r$ hat die Gestalt:

$$\left| c_{\iota, \varkappa} \right| (\iota, \varkappa = 0, 1, 2 \ldots n_1 n_2 \ldots n_r - 1)$$

wenn das Element:

$$c_{\iota, \varkappa} = a_{\iota_1 - \varkappa_1, \iota_2 - \varkappa_2, \ldots, \iota_r - \varkappa_r}$$

gesetzt wird, und die ι und $\varkappa$ aus den Congruenzen:

$$\frac{\iota - \iota_1 - \iota_2 n_1 - \iota_3 n_1 n_2 - \ldots - \iota_{\lambda-1} n_1 n_2 \ldots n_{\lambda-2}}{n_1 n_2 \ldots n_{\lambda-1}} \equiv \iota_\lambda \ (\text{mod. } n_\lambda)$$

$$\frac{\varkappa - \varkappa_1 - \varkappa_2 n_1 - \varkappa_3 n_1 n_2 - \ldots - \varkappa_{\lambda-1} n_1 n_2 \ldots n_{\lambda-2}}{n_1 n_2 \ldots n_{\lambda-1}} \equiv \varkappa_\lambda \ (\text{mod. } n_\lambda)$$

$$0 \leqq \iota_\lambda, \ \varkappa_\lambda < n_\lambda$$

bestimmt werden.

Zur Betrachtung dieser Determinante wird man auch genöthigt, wenn man die allgemeinen Abel'schen Gleichungen, bei denen man zur Darstellung sämmtlicher Wurzeln durch eine von ihnen r verschiedene rationale Functionen braucht, eingehender untersucht.

Es soll in den folgenden Zeilen ein einfacher Beweis der Zerlegung dieser Determinante in ein Product von homogenen, linearen Functionen der Elemente unter Adjunction der Gattung der $(n_1 \, n_2 \ldots n_r)$ten Einheitswurzeln mitgetheilt und eine bemerkenswerthe Eigenschaft derselben abgeleitet werden.

Man setze:

$$\pi_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} = \sum_{\iota_1, \iota_2, \ldots, \iota_r} a_{\iota_1+\varkappa_1, \iota_2+\varkappa_2, \ldots \iota_r+\varkappa_r} \omega_1^{\iota_1 \mu_1} \omega_2^{\iota_2 \mu_2} \ldots \omega_r^{\iota_r \mu_r}$$

wo ω_λ eine primitive $n_\lambda$te Einheitswurzel ist und ι_λ ein vollständiges Restensystem nach dem Modul n_λ durchläuft. Die an der λten Stelle stehenden Indices der a sind nach dem Modul n_λ zu nehmen.

Aus dieser Gleichung folgt, da die an der λten Stelle stehenden Indices und Exponenten nur nach dem Modul n_λ zu betrachten sind, sofort:

$$\pi_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} = \omega_1^{-\varkappa_1 \mu_1} \omega_2^{-\varkappa_2 \mu_2} \ldots \omega_r^{-\varkappa_r \mu_r}$$

$$\sum_{\iota_1, \iota_2, \ldots, \iota_r} a_{\iota_1, \iota_2, \ldots \iota_r} \omega_1^{\iota_1 \mu_1} \omega_2^{\iota_2 \mu_2} \ldots \omega_r^{\iota_r \mu_r}$$

oder:

$$\pi_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} = \omega_1^{-\varkappa_1 \mu_1} \omega_2^{-\varkappa_2 \mu_2} \ldots \omega_r^{-\varkappa_r \mu_r} \pi_{0, 0, \ldots, 0; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu}$$

Summirt man in dieser Gleichung in Bezug auf $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r$ und zwar bezüglich μ_λ über ein vollständiges Restensystem nach dem Modul n_λ, so erhält man:

$$\sum_{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} \pi_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} =$$

$$\sum_{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r; \iota_1, \iota_2, \ldots, \iota_r} \omega_1^{(\iota_1-\varkappa_1)\mu_1} \omega_2^{(\iota_2-\varkappa_2)\mu_2} \ldots \omega_r^{(\iota_r-\varkappa_r)\mu_r} a_{\iota_1, \iota_2, \ldots, \iota_r}$$

Führt man auf der rechten Seite dieser Gleichung die Summation in Bezug auf $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r$ aus und beachtet, dass die auf μ_λ bezügliche Summe gleich Null ist, wenn $\iota_\lambda - \varkappa_\lambda$ nicht congruent Null nach dem Modul n_λ ist, dass sie hingegen gleich n_λ ist, wenn:

$$\iota_\lambda - \varkappa_\lambda \equiv 0 \pmod{n_\lambda}$$

ist, so erhält man:

$$a_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r} = \frac{1}{n_1 n_2 \ldots n_r} \sum_{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} \pi_{\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r}$$

$$= \frac{1}{n_1 n_2 \ldots n_r} \sum_{\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r} \omega_1^{-\varkappa_1 \mu_1} \omega_2^{-\varkappa_2 \mu_2} \ldots \omega_r^{-\varkappa_r \mu_r} \pi_{0, 0, \ldots, 0; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu}$$

Es ist nun leicht, den Werth der eben erwähnten Determinante:

$$|c_{\iota, \varkappa}|_{(\iota, \varkappa = 0, 1, 2, \ldots, n_1 . n_2 \ldots n_r - 1)}$$

zu bestimmen. Man hat nämlich:

$$c_{\iota, \varkappa} = a_{\iota_1 - \varkappa_1, \iota_2 - \varkappa_2, \ldots, \iota_r - \varkappa_r} = \frac{1}{n_1 n_2 \ldots n_r}$$

$$\sum_{\mu_1, \ldots, \mu_r} \omega_1^{(\iota_1-\varkappa_1)\mu_1} \omega_2^{(\iota_2-\varkappa_2)\mu_2} \ldots \omega_r^{(\iota_r-\varkappa_r)\mu_r} \pi_{0, 0, \ldots, 0; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r}$$

und findet mit Hilfe des Multiplicationstheorems der Determinanten und des leicht zu bestimmenden Werthes der auftretenden Determinante aus den Einheitswurzeln:

$$|c_{\iota, \varkappa}| = \prod_{\mu_1, \ldots, \mu_r} \pi_{0, 0, \ldots, 0; \mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_r}$$

Zu demselben Resultate gelangt man auch, wenn man die Determinante:

$$|P_{\varkappa, \mu}|_{(\varkappa, \mu = 0, 1, 2, \ldots, n_1 n_2 \ldots n_r - 1)}$$

betrachtet, wo:

$$P_{\varkappa,\mu} = \pi_{\varkappa_1,\varkappa_2,\ldots,\varkappa_r;\,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r}$$

ist, und $\varkappa$ und μ mit den $\varkappa_\lambda$ und μ_λ in derselben Weise zusammenhängen, wie früher ι und $\varkappa$ mit den ι_λ und $\varkappa_\lambda$. Man hat nur einmal $\pi_{\varkappa_1,\varkappa_2,\ldots,\varkappa_r;\,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r}$ durch $\pi_{0,0,\ldots,0;\,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r}$ dann durch die $a'_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r}$ auszudrücken und erhält durch Vergleichung der Resultate unmittelbar die obige Relation.

Aus der angegebenen Zerlegung der Determinante ersieht man, dass dieselbe verschwindet, wenn die Summe der Elemente:

$$\sum_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} a_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} = 0$$

[ι_λ ein vollständiges Restensystem nach dem Modul n_λ] ist, eine Eigenschaft, welche übrigens allen symmetrischen Determinanten zukommt.

Die vorliegende Determinante verschwindet, wie bewiesen werden soll, stets, wenn zwischen dem Elemente eine lineare, homogene Relation besteht, die bestehen bleibt bei allen cyklischen Permutationen derselben.

Es bestehe zwischen den Grössen a eine Relation von der Form:

$$\sum_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \alpha_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} a_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} = 0 \qquad [\iota_\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n_\lambda - 1]$$

wo die α von den a unabhängig sind, und es bleibe diese Relation bei allen cyklischen Permutationen der a bestehen, so dass also:

$$\sum_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \alpha_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} a_{\iota_1+\varkappa_1,\iota_2+\varkappa_2,\ldots,\iota_r+\varkappa_r} = 0 \quad [\iota_\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n_\lambda - 1]$$

ist.

Multiplicirt man diese Gleichung mit $\omega_1^{\varkappa_1\mu_1}\omega_2^{\varkappa_2\mu_2}\ldots\omega_r^{\varkappa_r\mu_r}$, summirt in Bezug auf $\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_r$ und zwar bezüglich $\varkappa_\lambda$ über ein vollständiges Restensystem nach dem Modul n_λ, so erhält man:

$$\sum_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \alpha_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \pi_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r;\,\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r} = 0 \quad [\iota_\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n_\lambda - 1]$$

oder:

$$\pi_{0,0,\ldots,0;\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r} \sum_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \alpha_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \omega_1^{-\iota_1\mu_1} \omega_2^{-\iota_2\mu_2} \ldots \omega_r^{-\iota_r\mu_r}$$

$$= 0 \; [\iota_\lambda = 0, 1, 2, \ldots n_\lambda - 1]$$

Wäre nun für keine Combination der μ:

$$\pi_{0,0,\ldots,0;\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r} = 0$$

so müsste für sämmtliche $n_1\, n_2 \ldots n_r$ Werthcombinationen $\mu_\lambda = 0, 1, 2, \ldots, n_\lambda - 1$:

$$\sum_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \alpha_{\iota_1,\iota_2,\ldots,\iota_r} \omega_1^{-\iota_1\mu_1} \omega_2^{-\iota_2\mu_2} \ldots \omega_r^{-\iota_r\mu_r} = 0$$

sein. Da die Determinante dieses Systems, die oben erwähnte Determinante aus den verschiedenen in diesen Gleichungen vorkommenden Einheitswurzeln von Null verschieden ist, so können diese Gleichungen nur bestehen, wenn sämmtliche $\alpha_{\iota_1,\iota_2,\ldots\iota_r}$ gleich Null sind.

Es muss also, wenn zwischen den Grössen a eine lineare, homogene Relation besteht, die bei allen cyklischen Permutationen aufrecht erhalten bleibt, mindestens für eine der $n_1\, n_2 \ldots n_r$ Werthcombinationen der μ:

$$\pi_{0,0,\ldots,0;\mu_1,\mu_2,\ldots,\mu_r} = 0$$

sein und hiermit ist auch bewiesen, dass unter den gemachten Voraussetzungen die oft erwähnte Determinante verschwindet.

Über die Frage, unter welchen Bedingungen eine binäre Form m-ter Ordnung Theiler einer binären Form n-ter Ordnung ist.

Von Dr. **B. Igel**,

Privatdocenten an der Polytechnik in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. October 1880.)

Es ist bekannt, dass das Vorhandensein besonderer Invarianteneigenschaften bei algebraischen Formen, oder, was dasselbe ist, projectivischer Eigenschaften bei den durch die Formen dargestellten Gebilden in den meisten Fällen nicht etwa durch das Verschwinden von Invarianten charakterisirt wird, wie man es erwarten würde, sondern durch Beziehungen zwischen den Coëfficienten von Covarianten ausgedrückt wird. So z. B. werden die Bedingungen dafür, dass eine binäre biquadratische Form zwei Doppelwurzeln besitze, nicht durch das Verschwinden von zwei Invarianten ausgedrückt, sondern dadurch, dass man die Coëfficienten der Hesse'schen Covarianten denen der Form proportional setzt. Dass eine Curve dritter Ordnung in drei Geraden zerfällt, wird ebenfalls dadurch ausgedrückt, dass die Coëfficienten in der Gleichung der Hesse'chen Curve den entsprechenden Coefficienten der Originalform proportional sind. Auf die Frage, unter welchen Bedingungen eine Form n-ter Ordnung eine Form zweiter Ordnung ganz als Factor enthalte, wozu offenbar zwei Bedingungen erforderlich sind, antwortet Clebsch,[1] dass diese nicht durch das Verschwinden von zwei Invarianten, sondern durch das Verschwinden sämmtlicher Coëfficienten einer Covariante charakterisirt werden. Dieser von Clebsch abgeleiteten Covariante fehlt es aber an dem augenscheinlichen Zusammenhange mit den in Rede stehenden Formen;

---

[1] Theorie der binären algebraischen Formen. S. 91.

und es liegt die Vermuthung nahe, dass man noch mehrere solche Covarianten ableiten könnte, welche die Eigenschaft haben, dass das Verschwinden ihrer respectiven Coëfficienten nothwendig und hinreichend sei für die Erfüllung der Forderung, dass eine quadratische Form in einer Form n-ter Ordnung ganz enthalten sei, und welche zu den fraglichen Formen in engeren Beziehungen stehen. Ich werde in der That in einer Arbeit „Über die Überschiebungen zusammengesetzter Formen", die ich demnächst veröffentlichen werde, solche Covarianten ableiten. Es treten aber andererseits die Coëfficienten der Covariante von Clebsch als selbstständige Bedingungen auf, sobald man die Frage nach der längst bekannten Methode zu lösen versucht, und dieser Umstand deutet darauf hin, dass sie, wenn auch keine simultanen Invarianten der fraglichen Formen, so doch simultane Invarianten anderer Formen sind, zu deren Charakterisirung sie dienen und von deren Charakter es abhängt, ob die in Rede stehenden Formen von der Beschaffenheit sind, dass die eine in der anderen ganz enthalten ist.

Dies ist nun der Gegenstand des folgenden Aufsatzes.

I.

Ist $G(x)$ eine Function n-ten Grades von x

$$G(x) = a_0 x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_n$$

und $\Gamma(x)$ eine ganze Function m-ten Grades ($n > m$)

$$\Gamma(x) = \alpha_0 x^m + \alpha_1 x^{m-1} + \ldots + \alpha_m,$$

so kann man bekanntlich setzen:

$$G(x) = Q(x)\Gamma(x) + R(x),$$

wo $R(x)$ eine Function $(m-1)$-ten Grades ist, deren Coëfficienten bekanntlich in Determinantenform ausgedrückt werden können. Ist aber $\Gamma(x)$ ein Theiler von $G(x)$, so muss $R(x)$ identisch verschwinden, das heisst alle Coëfficienten müssen verschwinden. Setzt man andererseits

$$G(x) = Q(x)\Gamma(x),$$

so genügen die Coëfficienten von $Q(x)$ folgendem Gleichungssysteme:

$$a_0 = Q_0\alpha_0$$
$$a_1 = Q_0\alpha_1 + Q_1\alpha_0$$
$$a_2 = Q_0\alpha_2 + Q_1\alpha_1 + Q_2\alpha_0$$
$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$
$$a_n = Q_{n-m}\alpha_m.$$

Es verschwinden also, wie die Elimination des Q lehrt, alle Determinanten $(n-m+2)$-ten Grades aus dem Systeme:

$$\begin{matrix} \alpha_0\,\alpha_1 \dots\dots \alpha_m\,0\,0 \dots\dots 0 \\ 0\,\alpha_0 \dots\dots \alpha_m\,0 \dots\dots 0 \\ 0\,0\alpha_0 \dots\dots \alpha_m \dots\dots 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a_0\,a_1\,a_2 \dots\dots\dots\dots a_n. \end{matrix}$$

Es treten demnach in diesem Systeme von Determinanten alle Bedingungen auf, welche das Verschwinden der Covariante von Clebsch liefert, wie die Rechnung zeigt, und überdies gibt die Gleichung $R(x) = 0$ die nothwendigen und hinreichenden Bedingungen. Allerdings sind weder die Determinanten des Systems Invarianten, noch ist $R(x)$ eine Covariante von $G(x)$ und $\Gamma(x)$, allein gerade deshalb ist man berechtigt anzunehmen, dass die Beantwortung der Frage, ob $\Gamma(x)$ in $G(x)$ enthalten sei, von dem Charakter anderer Functionen abhängt, von denen die Determinanten Invarianten sind, durch deren Verschwinden der Charakter der Functionen ausgedrückt ist. Diese Annahme wird sich in der Folge bestätigen. Bevor ich jedoch die allgemeine Frage, wann eine Form m-ten Grades in einer Form n-ten Grades enthalten sei, beantworte, will ich die specielle Frage, unter welchen Bedingungen eine Form $(n-1)$-ten Grades Theiler einer Form n-ten Grades ist, beantworten, denn die allgemeine Frage lässt sich auf die specielle zurückführen.

II.

Ist β_μ eine Wurzel von $G(x)=o$, so ist bekanntlich

$$\frac{G(x)}{x-\beta_\mu} = \begin{array}{r|r|r} x^{n-1}+a_1 & x^{n-2}+xa_2 & x^{n-3}+\ldots+a_{n-1} \\ +\beta_\mu & +a_1\beta_\mu & +a_{n-2}\beta_\mu \\ & +\beta_\mu^2 & +a_{n-3}\beta_\mu^2 \\ & & \ldots\ldots\ldots \\ & & +a_1\beta_\mu^{n-2} \\ & & +\;\beta_\mu^{n-1} \end{array}$$

$$= \begin{array}{r|r|r} \beta_\mu^{n-1}+a_1 & \beta_\mu^{n-2}+a_2 & \beta_\mu^{n-3}\ldots\ldots+a_{n-1} \\ +x & +a_1x & +a_{n-2}x \\ & +x^2 & +a_{n-3}x^2 \\ & & \ldots\ldots\ldots \\ & & +a_1x^{n-2} \\ & & +\;x^{n-1}. \end{array}$$

Führen wir für die Coëfficienten der letzten Entwicklung folgende Bezeichnung ein:

$$1)\quad \begin{array}{l} G_1 = x + a_1 \\ G_2 = x^2 + a_1x + a_2 \\ G_3 = x^3 + a_1x^2 + a_2x + a_3 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ G_{n-1} = x^{n-1} + a_1x^{n-2} + \ldots + \ldots + a_{n-1}, \end{array}$$

so folgt unmittelbar, unter der Voraussetzung, dass $\Gamma(x)$ ein Theiler von $G(x)$ ist, folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{array}{ll} F_1 \equiv x + a_1 - \alpha_1 & = 0 \\ F_2 \equiv x^2 + a_1x + a_2 - \alpha_2 & = 0 \\ F_3 \equiv x^3 + a_1x^2 + a_2x + a_3 - \alpha_3 & = 0 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ F_{n-1} \equiv x^{n-1} + a_1x^{n-2} + + \ldots\ldots\ldots a_{n-1} & = 0, \end{array}$$

denn die α_i stimmen unter der gemachten Voraussetzung vollständig mit den $G_i(\beta_\mu)$ überein, wenn man unter β_μ diejenige

Wurzel von $G(x)$ versteht, welche nicht zugleich Wurzel von $\Gamma(x)$ ist. Umgekehrt folgt aus dem Gleichungssysteme 1), dass $\Gamma(x)$ in $G(x)$ enthalten ist. Fügt man nämlich zu diesem Systeme die identische Gleichung $x = x$ hinzu, so erhält man, nachdem man die erste und die zweite mit x^{n-2}, die dritte mit x^{n-3} u. s. w. und die vorletzte mit x multiplicirt und die Resultate zur letzten Gleichung addirt hat, auf der linken Seite $G'(x)$ und auf der rechten $\Gamma(x)$ und in Folge dessen die Gleichung

$$G'(\beta_\mu) = \Gamma(\beta_\mu).$$

Diese Gleichung sagt aber nichts Anderes, als dass $\Gamma(x)$ in $G(x)$ enthalten ist. Nimmt man zu dem Systeme der Gleichungen 1) die Gleichungen

$$\begin{aligned}\Gamma(x) &\equiv \alpha_0 x^{n-1} + \alpha_1 x^{n-2} + \ldots + \alpha_{n-1}\\ G(x) &\equiv a_0 x^n \quad + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_n\end{aligned}$$

hinzu, so folgt durch Elimination der Grössen

$$x^n, x^{n-1} \ldots\ldots x^0$$

die Gleichung:

$$2)\qquad \begin{vmatrix} 0\,0 \ldots\ldots\ldots\ldots 1\, a_1 - \alpha_1 \\ 0\,0 \ldots\ldots\ldots 1\, a_1\, a_2 - \alpha_2 \\ 0\,0 \ldots\ldots 1\, a_1\, a_2\, a_3 - \alpha_3 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ 0\, 1\, \alpha_1 \ldots\ldots\ldots\ldots \alpha_{n-1} \\ 1\, a_1\, a_2 \ldots\ldots\ldots\ldots a_n \end{vmatrix} = 0.$$

Wenn also die Gleichungen 1) bestehen, so kann man aus den Grössen α_i eine Function $\Gamma(x)$ vom Grade $n-1$ und aus den Grössen a_i eine Function $G(x)$ vom Grade n von der Beschaffenheit bilden, dass $\Gamma(x)$ ein Theiler von $G(x)$ ist, wobei man den letzten Coëfficienten von $G(x)$ nach der Gleichung 2) zu bestimmen hat. Es kommt demnach darauf an, ob die Gleichungen:

$$F_1 = o \quad F_2 = o \quad \ldots \quad F_{n-1} = o$$

gleichzeitig bestehen können. Die Bedingungen dafür sind aber

die verschwindenden Resultanten je zweier dieser Gleichungen, welche bekanntlich Invarianten sind.

III.

Die allgemeine Aufgabe, unter welchen Bedingungen eine Form m-ten Grades ($m < n-1$) in einer Form n-ten Grades enthalten sei, würde gelöst sein, wenn man aus diesen Formen eine Form herleiten könnte, welche vom $m+1$ Grades wäre, und die Form $\Gamma(x)$ ganz enthielte. Eine solche Form kann man in der That finden, und zwar auf folgende Weise. Ist $G(x) = = Q(x)\Gamma(x)$, so ist auch, wenn man $G'(x) - Q(x)\Gamma'(x)$ mit X_1 bezeichnet,

$$X_1 = \Gamma(x)\,Q'(x).$$

X_1 ist eine Function vom um eine Einheit niedrigeren Grade als $G(x)$ und hat $\Gamma(x)$ zum Theiler. Bezeichnet man ferner

$$X_1' - \Gamma'(x)\,Q'(x) \text{ mit } X_2,$$

so ist

$$X_2 = \Gamma(x)Q''(x),$$

so dass X_2 einen um zwei Einheiten niedrigeren Grad hat und $\Gamma(x)$ als Factor enthält. Verfährt man so weiter, so erhält man folgendes System von Formen, welche sämmtlich $\Gamma(x)$ zum Theiler haben:

$$\begin{aligned}
X_1 &= \Gamma Q' \\
X_2 &= \Gamma Q'' \\
X_3 &= \Gamma Q''' \\
&\cdots\cdots \\
X_{n-(m+1)} &= \Gamma Q^{(n-m-1)}.
\end{aligned}$$

Die letzte Function ist offenbar die gesuchte, denn sie ist vom Grade $m+1$ und hat $\Gamma(x)$ zum Theiler, wofern $G(x)$ sie ebenfalls zum Theiler hat. Bezeichnet man sie mit $M(x)$

$$M(x) \equiv x^{m+1} + m_1 x^m + m_2 x^{m-1} + \ldots\ldots m_{m+1}$$

und bildet nun die Functionen:

$$M_1 = x + m_1$$
$$M_2 = x^2 + m_1 x + m_2$$
$$M_3 = x^3 + m_1 x^2 + m_2 x + m_3$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$M_m = x_m + m_1 x^{m-1} + \ldots + \ldots m_m,$$

so bestehen, falls $\Gamma(x)$ ein Factor von $G(x)$ ist, die folgenden Gleichungen:

$$M_1 - \alpha_1 = 0$$
$$M_2 - \alpha_2 = 0$$
$$M_2 - \alpha_3 = 0$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$M_m - \alpha_m = 0.$$

Bildet man nun die Resultanten je zweier dieser Gleichungen, so müssen dieselben verschwinden und geben die Bedingungen dafür, dass $\Gamma(x)$ im $G(x)$ enthalten ist. Die Bedingungen treten also als Invarianten auf. Man bemerkt aber leicht, dass diese Methode nur für $n \leqq 2m$ gilt und für $n > 2m$ seine Giltigkeit verliert. Ich will daher einen anderen Weg einschlagen, der sowohl zu allgemein giltigen, als auch der Natur der Aufgabe entsprechenderen Resultaten führt. Er liefert nämlich eine Function vom Grade

$$A = \frac{n(n-1)\ldots\ldots\ldots\ldots(n-m+1)}{1.2\ldots.m}$$

von der Beschaffenheit, dass, wenn $G(x)$ den rationalen Theiler $\Gamma(x)$ hat, sie einen rationalen Theiler vom Grade $A-1$ hat. Ist $G(x)$ eine Function vom n-ten Grade, so lässt sie bekanntlich so viele Divisoren m-ten Grades zu, als man aus ihren n linearen Factoren Combinationen zur m-ten Classe bilden kann; die Anzahl dieser Combinationen ist

$$A = \frac{n(n-1)\ldots\ldots\ldots\ldots(n-m+1)}{1.2\ldots.m}$$

Um die in Rede stehenden Divisoren zu finden, kann man zwei Wege einschlagen. Man dividirt erstens die Function $G(x)$ durch eine Function $\Gamma(x)$ vom m-ten Grade, dessen Coëfficienten

unbestimmt sind; der Rest dieser Division ist vom Grade $m-1$; setzt man jeden Coëfficienten derselben gleich Null, so erhält man m Gleichungen, welche zur Bestimmung der m Coëfficienten von $\Gamma(x)$ dienen. Will man die Gleichung haben, von welcher einer dieser Coëfficienten abhängt, so hat man alle übrigen zu eliminiren, und erhält dadurch eine Endgleichung, deren Grad A sein muss. Jeder der A Wurzeln dieser Endgleichung entspricht ein Divisor m-ten Grades der Function $G(x)$, so dass die Werthe der eliminirten Coëfficienten mittelst der Bedingungsgleichungen vollständig bestimmt sein müssen. Anstatt in der eben angegebene Weise zu verfahren, kann man die gegebene Function $G(x)$ als das Product zweier Functionen $\Gamma(x)$ und $Q(x)$ darstellen, welche beziehungsweise vom Grade m und $n-m$ sind und in welchen alle Coëfficienten unbestimmt sind; man erhält dann n Bedingungsgleichungen zwischen den n unbestimmten Coëfficienten, und durch Elimination ergibt sich die Gleichung, von welcher einer der Coëfficienten der Function $\Gamma(x)$ abhängt. Ist

$$\Gamma(x) = x^m + \alpha_1 x^{m-1} + \dots + \alpha_m,$$

so ist offenbar $\pm\alpha_m$ das Product von m Wurzeln der Gleichung $G(x) = o$. Die Endgleichung, von welcher α_m abhängt, wird also mit der Gleichung zusammenfallen, deren Wurzeln die Producte von je m Wurzeln der Gleichung $G(x) = o$ sind. Diese letzte Bemerkung verräth, wie man das Eliminationsresultat, ohne die Elimination erst durchzuführen, unmittelbar hinschreiben kann. Wenn wir nämlich alle Werthe von

$$(-1)^m \beta_1 \beta_2 \dots \beta_m \quad (\beta_i = \text{Wurzeln von } G(x))$$

bilden, die aus dem hingeschriebenen durch Permutation der β entstehen, so sind die Combinationssummen dieser Grössen symmetrische Functionen der β und haben, wenn man diese durch die Coëfficienten von $G(x)$ ausdrückt, eine reelle, bestimmte Bedeutung. Die in dieser Weise entstehende Gleichung vom Grade $\binom{n}{m}$

$$F(\alpha) = 0$$

hat demnach bestimmte, leicht zu berechnende Coëfficienten, die rationale Functionen der a sind, und muss nach der gemachten

Bemerkung mit dem Eliminationsresultate übereinstimmen. Ist nun aber $\Gamma(x)$ eine gegebene rationale Function und Theiler von $G(x)$, so besteht offenbar die Resolvente F aus einem rationalen Factor $(A-1)$-ten Grades und einem rationalen linearen Factor. Es mögen nun die Resolvente F und deren Theiler, der mit Φ bezeichnet werde, die folgenden Formen haben:

$$F \equiv U^A \quad + f_1 U^{A-1} + f_2 U^{A-2} + \ldots + f_A$$
$$\Phi \equiv U^{A-1} + f_1 U^{A-2} + f_2 U^{A-3} + \ldots + f_{A-1}$$

Bilden wir nun die Functionen

$$\begin{aligned} F_1 &= U \quad + f_1 \\ F_2 &= U^2 \quad + f_1 U \quad + f_2 \\ F_3 &= U^3 \quad + f_1 U^2 \quad + f_2 U + f_3 \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ F_{A-1} &= U^{A-1} + f_1 U^{A-2} + \quad + \ldots + f_{A-1}, \end{aligned}$$

so besteht die folgende Gleichung gleichzeitig:

$$\begin{aligned} F_1 - \varphi_1 &= 0 \\ F_2 - \varphi_2 &= 0 \\ F_3 - \varphi_3 &= 0 \\ &\ldots\ldots\ldots \\ F_{A-1} - \varphi_{A-1} &= 0. \end{aligned}$$

Die Resultanten je zweier dieser Gleichungen müssen verschwinden. Umgekehrt muss Φ ein rationaler Factor von F sein, und somit auch Γ ein solcher von $G(x)$ sein, sobald die Resultanten verschwinden.

IV.

Ebenfalls als Resultanten ergeben sich die in Rede stehenden Bedingungsgleichungen in folgender eleganter Weise. Wir haben oben gesehen, dass die Darstellung von $G(x)$ als Product zweier unbestimmter Factoren $\Gamma(x)$ und $Q(x)$ ein Gleichungssystem

$$1)\quad \begin{aligned} \alpha_1 + Q_1 &= a_1 \\ \alpha_2 + \alpha_1 Q_1 + Q_2 &= a_2 \\ \dots\dots\dots\dots & \\ \alpha_m Q_{n-m} &= a_n \end{aligned}$$

liefert, und dass die Elimination der Unbekannten die Resolvente $F(\alpha) = o$ ergibt, von welcher einer der Coëfficienten von $\Gamma(x)$ abhängt. Der Anzahl der Coëfficienten von $\Gamma(x)$ entsprechend, gibt es offenbar m Resolventen, deren Wurzeln so beschaffen sind, dass sie einander eindeutig zugeordnet sind. Man kann aber bekanntlich aus dem Systeme 1), indem man daraus die Q_i allein eliminirt, ein System von Gleichungen von folgender Form herstellen:

$$\begin{aligned} f_1(\alpha_1 \alpha_2 \dots\dots \alpha_m;\ a_1 \dots\dots a_n) &= 0 \\ f_2(\alpha_2 \dots\dots\dots \alpha_m;\ a_1 \dots\dots a_n) &= 0 \\ f_3(\alpha_3 \dots\dots\dots \alpha_m;\ a_1 \dots\dots a_n) &= 0 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\ f_m(\alpha_m a_1 \dots\dots\dots\dots\dots\dots a_n) &= 0. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen müssen $\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_{m-1}$, da diese α_m eindeutig zugeordnet sind, als rationale Functionen von α_m geben. In der That zeigt Herr König,[1] wie man die Eliminationsresultate unmittelbar angeben kann. Bezeichnet man nämlich die Wurzeln irgend zweier Resolventen, z. B. derer, von denen respective α_m und α_{m-1} abhängen, durch

$$\begin{aligned} &\mu_0, \mu_1 \dots\dots \mu_A \\ &\nu_0, \nu_1 \dots\dots \nu_A, \end{aligned}$$

setzt ferner die symmetrischen Functionen:

$$\begin{aligned} \nu_0 + \nu_1 + \nu_2 + \dots\dots + \nu_{A-1} &= t_0 \\ \mu_0\nu_0 + \mu_1\nu_1 + \mu_2\nu_2 + \dots\dots + \mu_{A-1}\nu_{A-1} &= t_1 \\ \mu_0^2\nu_0 + \mu_1^2\nu_1 + \mu_2^2\nu_2 + \dots\dots + \mu_{A-1}^2\nu_{A-1} &= t_2 \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots & \\ \mu_0^{A-1}\nu_0 + \mu_1^{A-1}\nu_1 + \mu_2^{A-1}\nu_2 + \dots\dots \mu_{A-1}^{A-1}\nu^{A-1} &= t_{A-1} \end{aligned}$$

[1] Mathematische Annalen, Bd. 15, S. 168.

und endlich

$$\Theta_i(\alpha_m) = s_0\,\alpha_m^{A-1} + s_1\,\alpha_m^{A-2} + \ldots . s_{A-2}\,\alpha_m + s_{A-1},$$

wo die s die Bezeichnung für folgende Ausdrücke sind:

$$\begin{aligned}
s_{A-1} &= t_{A-1} + f_1 t_{A-2} + f_2 t_{A-3} + \ldots . + f_{A-2} t_1 + f_{A-1} t_0 \\
s_{A-2} &= t_{A-2} + f_1 t_{A-3} + f_2 t_{A-4} + \ldots . + f_{A-3} t_1 + f_{A-2} t_0 \\
s_{A-3} &= t_{A-3} + f_1 t_{A-4} + f_2 t_{A-5} + \ldots . + f_{A-3} t_0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
s_1 &= t_1 + f_1 t_0 \\
s_0 &= t_0
\end{aligned}$$

so sind die Eliminationsresultate nach Herrn König

$$\begin{aligned}
F'(\alpha_m)\,\alpha_1 &= \Theta_1(\alpha_m) \\
F'(\alpha_m)\,\alpha_2 &= \Theta_2(\alpha_m) \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
F'(\alpha_m)\,\alpha_{m-1} &= \Theta_{m-1}(\alpha_m),
\end{aligned}$$

wo F' die Ableitung der Resolvente bedeutet. Die Bedingungen, dass $\Gamma(x)$ ganz in $G(x)$ enthalten ist, erscheinen daher als Resultanten in der Form:

$$\begin{aligned}
F'(\alpha_m)\,\alpha_1 - \Theta_1(\alpha_m) &= 0 \\
F'(\alpha_m)\,\alpha_2 - \Theta_2(\alpha_m) &= 0 \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots \\
F'(\alpha_m)\,\alpha_{m-2} - \Theta_{m-2}(\alpha_m) &= 0 \\
F'(\alpha_m)\,\alpha_{m-1} - \Theta_{m-1}(\alpha_m) &= 0.
\end{aligned}$$

V.

Den Resultanten in IV. will ich eine andere Form geben. Ich bezeichne allgemein den i-ten Coëfficienten in der Entwicklung von $\dfrac{F(\mu)}{\mu-\mu_i}$ durch $F(\mu^i)$, wodurch angedeutet werden soll, dass die höchste Potenz dieser Function die i-te und der letzte Coëfficient derselben der i-te in F ist. Diese Bezeichnung, an sich angemessener, weil durch sie das Gesetz der Bildung deutlicher

hervortritt, ist auch deshalb vortheilhaft, weil man dadurch auch die Bedeutung von $F(\mu_i)$ gleich erkennt. Es ist nämlich

$$F(\mu_i)=\mu_i+f_1\mu_{i-1}+f_2\mu_{i-2}+\ldots\ldots+f_i\mu_0.$$

Die Grössen s nehmen jetzt folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} s_{A-1}&=F(t_{A-1})\\ s_{A-2}&=F(t_{A-2})\\ &\ldots\ldots\ldots\\ s_1\;&=F(t_1)\\ s_0\;&=F(t_0). \end{aligned}$$

wo $F(t_0)=t_0$ ist. Versieht man jetzt die t mit oberen Strichen, um anzudeuten, dass es verschiedene symmetrische Functionen sind, so lassen sich die Resultanten wie folgt schreiben:

$$F'(\alpha_m)\alpha_1\quad -F(t_0)\quad \alpha_m^{A-1}+F(t_1)\alpha_m^{A-2}+\ldots F(t_{A-2})\alpha_m+F(t^{A-1})= =0$$

$$F'(\alpha_m)\alpha_2\quad -F(t_0')\quad \alpha_m^{A-1}+F(t_1')\alpha_m^{A-2}+\ldots F(t'_{A-2})\alpha_m+F(t'_{A-1})= =0$$

. . . .

$$F'(\alpha_m)\alpha_{m-1}-F(t_0^{m-1})\alpha_m^{A-1}+F(t_1^{m-1})\alpha_m^{A-2}+\ldots F(t_{A-2}^{m-1})\alpha_m+F(t_{A-1}^{m-1})= =0.$$

Beachtet man ferner, wie $F'(\mu)$ aus den $F(\mu_i)$ zusammengesetzt ist, so erhalten diese Gleichungen folgende Form:

$$\{\alpha_m^{A-1}+F(\alpha_m^1)\alpha_m^{A-2}+F(\alpha_m^2)\alpha_m^{A-3}+\ldots+F(\alpha_m^{A-2})\alpha_m+F(\alpha_m^{A-1})\}\,\alpha_1$$
$$=F(t_0)\alpha_m^{A-1}+F(t_1)\;\alpha_m^{A-2}+F(t_2)\;\alpha_m^{A-3}+\ldots+F(t_{A-2})\alpha_m+F(t_{A-1})$$

$$\{\alpha_m^{A-1}+F(\alpha_m^1)\alpha_m^{A-2}+F(\alpha_m^2)\alpha_m^{A-3}+\ldots+F(\alpha_m^{A-2})\alpha_m+F(\alpha_m^{A-1})\}\,\alpha_2$$
$$=F(t_0^1)\alpha_m^{A-1}+F(t_1')\;\alpha_m^{A-2}+F(t_2')\;\alpha_m^{A-3}+\ldots+F(t'_{A-2})\alpha_m+F(t'_{A-1}).$$

. . . .

Bedenkt man schliesslich, dass, wenn $\Gamma(x)$ ein rationaler Theiler von $G(x)$ ist, die Gleichungen bestehen:

$$F(\alpha_m^1) = \varphi_1$$
$$F(\alpha_m^2) = \varphi_2$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$F(\alpha_m^{A-1}) = \varphi_{A-1},$$

so haben die Resultanten die Form:

$$\{\alpha_m^{A-1} + \varphi_1 \alpha_m^{A-2} + \varphi_2 \alpha_m^{A-3} + \cdots\cdots \varphi_{A-2}\alpha_m + \varphi_{A-1}\}\alpha_1$$
$$= F(t_0)\alpha_m^{A-1} + F(t_1)\alpha_m^{A-2} + F(t_2)\ \alpha_m^{A-3} + \ldots F(t_{A-2})\alpha_m + F(t_{A-1})$$
$$\{\alpha_m^{A-1} + \varphi_1 \alpha_m^{A-2} + \varphi_2 \alpha_m^{A-3} + \cdots\cdots \varphi_{A-2}\alpha_m + \varphi_{A-1}\}\alpha_2$$
$$= F(t'_0)\alpha_m^{A-1} + F(t'_1)\alpha_m^{A-2} + \cdots\cdots + F(t'_{A-2})\alpha_m + F(t'_{A-1})$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\{\alpha_m^{A-1} + \varphi_1 \alpha_m^{A-2} + \cdots\cdots \varphi_{A-2}\alpha_m + \varphi_{A-1}\}\alpha_{m-1}$$
$$= F(t_0^{m-1})\alpha_m^{A-1} + F(t_1^{m-1})\alpha_m^{A-2} + \cdots\cdots F(t_{A-2}^{m-1})\alpha_m + F(t_{A-1}).$$

XXIV. SITZUNG VOM 11. NOVEMBER 1880.

Das w. M. Herr Dr. L. J. Fitzinger übersendet eine Abhandlung: „Über den Isubra Hirsch (*Cervus Lühdorfii*, Bohlau), eine angeblich neue, bisher noch nicht beschriebene Art aus dem Amur-Lande."

Herr Prof. Dr. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: „Zur Frage nach der Natur der galvanischen Polarisation."

Herr F. Wittenbauer, diplom. Ingenieur und Privatdocent an der technischen Hochschule in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: „Theorie der Beschleunigungscurven".

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über die latente Wärme der Dämpfe", von Herrn Prof. C. Puschl, Capitular des Benedictinerstiftes Seitenstetten.
2. „Zur Theorie der Determinanten", von Herrn Dr. B. Igel in Wien.
3. „Über ein gewisses System von Kegelschnitten, das mit einem gegebenen Kegelschnittbüschel projectivisch ist und deren Erzeugniss", von Herrn Dr. Ed. Mahler in Wien.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Laboratorium von Herrn Dr. H. Weidel in Gemeinschaft mit Herrn A. Cobenzl ausgeführte Untersuchung: „Über Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins."

Das w. M. Herr Professor Ad. Lieben überreicht zwei von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Zeisel ausgeführte Arbeiten.

Die eine stellt den ersten Theil einer von den Verfassern unternommenen grösseren Arbeit: „Über Condensationsproducte der Aldehyde" dar, und bezieht sich speciell auf den Crotonaldehyd und seine Derivate.

Die zweite Arbeit hat die Reduction des Crotonchlorals zum Gegenstande.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie de Médecine: Bulletin. 44 année 2me série. Tome IX. Nrs. 42—44. Paris, 1880; 8°.

— des Sciences: Oeuvres complètes de Laplace. Tome 1er,—3e. Paris, 1878; 4°.

Academy of natural sciences of Philadelphia: Proceedings. Part 1—3. January till December 1879. Philadelphia, 1879; 8°.

Accademia, fisio-medico-statistica di Milano: Atti. Anno XXXVI dalla fondazione. Milano, 1880; 8°.

Akademie der Wissenschaften, königl. preuss., zu Berlin: Monatsbericht. Juli, 1880. Berlin; 8°.

— — zu Krakau: Rocznik 1879. W Krakowie, 1880; 8°.

— — — Lud. Ser. 13. Część 5. Krakow, 1880; 8°.

— — — Pamietnik: Wydzial matematyczno-przyrodniczy. Tome V. W Krakowie, 1880; 4°.

— — Katalog Rękopisow biblyoteki uniwersitetu jagielońskiego. Zszyt 5. Krakow, 1880; 8°.

Association, the American pharmaceutical: Proceedings at the XXVIIth annual Meeting. Philadelphia, 1880; 8°.

Central-Station, k. bayer. meteorologische: Beobachtungen der meteorol. Stationen im Königreiche Bayern. Jahrgang II, Heft 2. München, 1880; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des sciences. Tome XCI. Nr. 17. Paris, 1880; 4°.

Dorpat, Universität: Akademische Schriften pro 1879—80. 36 Stücke; 4° u. 8°.

Gesellschaft, königl. sächsische der Wissenschaften: Berichte über die Verhandlungen der mathematisch-physischen Classe. Leipzig, 1880; 8°. — Neue Bestimmung der Längendifferenz zwischen der Sternwarte in Leipzig und der neuen Sternwarte auf der Türkenschanze in Wien. Nr. 4, von C. Bruhns. Leipzig, 1880; 4°.

— österr., für Meteorologie: Zeitschrift. XV. Band, November-Heft 1880. Wien; 8°.

Gesellschaft, naturforschende, zu Freiburg i. B.: Berichte über die Verhandlungen. Band VII, Heft 4. Freiburg i. B. 1880; 8°.

Gewerbe-Verein, nied.-österr.: Wochenschrift. XLI. Jahrgang. Nr. 41—45. Wien, 1880; 4°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. V. Jahrgang, Nr. 41, 42, 44 u. 45. Wien, 1880; 4°.

— — Zeitschrift. XXXII. Jahrgang, 6., 7., 8. u. 9. Heft. Wien, 1880; 4°.

Mahler, Eduard, Dr.: Die Fundamentalsätze der allgemeinen Flächentheorie. Wien, 1880; 8°.

Militär-Comité, k. k. technisches und administratives: Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie- und Geniewesens. Jahrgang 1880. 9. Heft. Wien, 1880; 8°.

— — militär-statistisches Jahrbuch für das Jahr 1876. II. Theil. Wien, 1880; 4°.

Moniteur scientifique du D^teur^ Quesneville: Journal mensuel. 24e année, 3e série. Tome X. 467e livraison. — Novembre 1880. Paris; 4°.

Muséum d'Histoire naturelle. Rapports annuels, 1878. Paris, 1879; 8°.

Nuovo Cimento, Il: 3^a^ serie. Tomo VIII. Luglio e Agosto 1880. Pisa; 8°.

Observatory, the magnetical and meteorological at Batavia: Observations. Vol. IV. Batavia, 1879; folio.

— The astronomical of Harvard College: Annals, Vol. XII. Cambridge, 1880; 4°. — Catalogue of 618 Stars observed with the meridian Circle during the years 1871—2, 1874 and 1875. Cambridge, 1880; 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 12 u. 13. Wien, 1880; 4°.

Repertorium für Experimental-Physik, für physikalische Technik etc. von Dr. Ph. Carl. XVI. Band, 12. Heft. München und Leipzig, 1880; 8°.

Société Impériale des Naturalistes de Moscou: Bulletin. Année 1880. Nr. 1. Moscou, 1880; 8°.

— botanique de France: Bulletin. Tome XXVII. (2e série. Tome 2e) 1880. Comptes rendus des séances. 4. Paris 8°.

Société entomologique de France. Annales. 5e série. Tome IV. Paris, 1874; 8°. — Tome V. Paris, 1875; 8°. — Tome VI. 1876. 1er—4me trimestre. Paris, 1876—77; 8°.

Society, the American philosophical: Proceedings. Vol. XVIII. Nrs. 104 & 105. Philadelphia, 1879—80; 8°.

— the royal Dublin: The scientifique Proceedings. Vol. I. (N. S.) Parts 1—3. Dublin, 1877—78; 8°. — Vol. II. Parts 1—6. Dublin, 1878—80; 8°.

— — The Journal. Vol. VII. Nr. 45. Dublin, 1878; 8°.

— — The scientifique Transactions. Vol. I. (N. S.) Memoir Nrs. 1, 2 et 3. Dublin, 1877—78; 4°. — Vol. I. (N. S.) Nrs. 4—12. Dublin, 1878—80; 4°. Vol. II. (N. S.) I. Dublin, 1879; 4°.

Verein für vaterländische Naturkunde in Württemberg: Jahreshefte. XXXVI. Jahrgang. Stuttgart, 1880; 8°.

— für siebenbürgische Landeskunde: Archiv. N. F. XV. Band, 1., 2. u. 3. Heft. Hermannstadt, 1879; 8°. — Der Hermannstädter Musikverein. Hermannstadt, 1877; 8°.

— — Jahresbericht für 1877—78 und 1878—79. Hermannstadt; 8°.

— entomologischer in Berlin: Deutsche entomologische Zeitschrift. XXIV. Jahrgang, 2. Heft. Berlin, London, Paris, 1880; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift XXX. Jahrgang. Nr. 45. Wien, 1880; 4°.

Über Condensationsproducte der Aldehyde und ihre Derivate.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.** [1]

1. Abhandlung:

Crotonaldehyd und seine Derivate.

Die Umwandlungen organischer Körper und namentlich ihre synthetische Darstellung haben durch die Arbeiten der letzten Decennien eine ausserordentliche Ausdehnung und Entwicklung erfahren. Allein so glänzend die auf diesem Gebiete errungenen Erfolge sind, so kann es doch nicht zweifelhaft sein, dass die Methoden, durch welche die zahlreichen Synthesen und Umwandlungen eines Körpers in einen anderen herbeigeführt wurden, im Allgemeinen gänzlich verschieden von jenen sind, welche die Natur für die gleichen oder für ähnliche Zwecke in Anwendung bringt. Während die Chemiker sich meist kräftig wirkender Agentien, wie starker Säuren, Alkalien, des Chlors, Chlorphosphors, Zinkäthyls, Natriums u. dgl. bedient, häufig auch hohe Temperaturen benützt haben, sehen wir die Synthesen im Pflanzenleibe sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen und unter Umständen, welche alle heftigen Actionen auszuschliessen scheinen. Wenn man den in der Natur sich abspielenden chemischen Processen nachgehen will, deren Ergründung für den Chemiker nicht minder wichtig ist, als für den Physiologen, so verdienen daher die Wirkungen schwacher Agentien und vielleicht in besonderem Grade diejenigen, die man in früherer Zeit als Contactwirkungen zu bezeichnen pflegte, unsere Aufmerksamkeit

---

[1] Vergl. die vorläufigen Mittheilungen: Anzeiger der kais. Akad. der Wiss. zu Wien (1877), p. 178; (1879), p. 86. Berichte der deutschen chem. Gesellsch. (1879), p. 570.

vor Allem auf sich zu ziehen. Von diesem Gedanken geleitet, hat Einer von uns schon vor langer Zeit die „Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd“ [1] zum Gegenstande einer Arbeit gemacht, und zwar wurde Aldehyd desshalb gewählt, weil er durch seine Veränderlichkeit eine für das Studium schwacher Eingriffe besonders geeignete, und zugleich durch die Einfachheit seiner Zusammensetzung besonders interessante Substanz schien.

Das von dem obenbezeichneten Gesichtspunkte erheblichste Resultat, zu welchem jene Arbeit führte, war die Erkenntniss, dass unter dem Einflusse von Salzlösungen, die selbst keine Veränderung dabei erfahren, der Aldehyd sich in einen neuen Körper C_4H_6O verwandelt, so zwar, dass aus je 2 Mol. Aldehyd unter Austritt von H_2O ein complicirteres Molekül aufgebaut wird. Der wichtige Unterschied zwischen einer durch Kohlenstoffbindung oder durch Sauerstoffbindung herbeigeführten Vereinigung zweier Reste war zu jener Zeit noch nicht klar gelegt. Überhaupt wurde die Constitution des neuen Aldehydderivates C_4H_6O damals nicht weiter erforscht, und ist es bekanntlich das Verdienst Kekulé's in einer in jeder Hinsicht ausgezeichneten Arbeit [2] dies gethan und dem Körper C_4H_6O, den er als Crotonaldehyd erkannte, seine Stellung im chemischen System angewiesen zu haben.[3]

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wiss. 41, p. 649 (1860).

[2] Ann. der Ch. u. Ph., 162, p. 77 (1872).

[3] Was mich damals am meisten interessirte, war die Entstehung des Körpers C_4H_6O durch den Einfluss von Salzlösungen, die selbst keine Veränderung dabei erleiden, und ich habe daher im Anschlusse an die publicirten Versuche damals, 1860 — 61, noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um zu ermitteln, welchen Salzen diese Wirkung zukommt. Ich entnehme meinen alten Notizen aus jener Zeit, dass concentrirte Lösungen von Manganchlorür, Eisenchlorür, Zinkchlorid, Zinksulfat bei Wasserbadhitze Aldehyd in C_4H_6O und noch höher siedende Producte verwandeln. In demselben Sinne, aber schwächer erfolgt die Wirkung von Alaunlösung. Besonders schwach wirken Glaubersalz- und Chlorcalciumlösungen ein; bei letzterer konnte ich erst bei Anwendung einer gesättigten Lösung Spuren von C_4H_6O erhalten. Lösungen von kohlensaurem Natron, sowie Barytwasser wirken wohl kräftig ein, liefern aber nicht C_4H_6O, sondern rothe, in Wasser unlösliche, sehr dicke Flüssigkeiten, die als Zwischenproducte von Aldehyd und Aldehydharz (wie wir heute sagen, höhere Condensations-

Auch sprach Kekulé den Gedanken aus, den der Eine von uns 12 Jahre früher bei dem damals viel weniger vorgeschrittenen Zustande der chemischen Synthese nicht auszusprechen gewagt hatte, dass nämlich die geheimnissvolle Rolle der Salze, deren grosse Bedeutung für das Pflanzenleben längst festgestellt, aber nicht erklärt ist, vielleicht durch die obigen Versuche eine Erklärung findet, — dass die Synthesen, die sich im pflanzlichen Organismus vollziehen, vielleicht wenigstens theilweise durch die Salze vermittelt werden, die sich in den Säften finden. In der That waren die obigen Versuche, die zur Entdeckung des Condensationsproductes C_4H_6O geführt hatten, mit organischsauren Salzen (ameisensaure, essigsaure, weinsaure Alkalien) angestellt worden, wie solche ohne Zweifel in den Pflanzensäften enthalten sind.

Wir haben uns nun, an jene alte Untersuchung anknüpfend, zur Aufgabe gestellt, einerseits die Wirkung von Salzlösungen, insbesondere auf Aldehyde, weiter zu erforschen, anderseits die dadurch zu erhaltenden Condensationsproducte sammt ihren nächsten Derivaten, die sämmtlich unbekannten oder wenig erforschten Körpergruppen angehören, näher zu studiren, endlich so viel als möglich das Gesetz aufzuklären, nach dem sich die Condensation zwischen gleichartigen oder auch ungleichartigen Molekülen vollzieht.

Unsere ersten Versuche bezogen sich auf den Propionaldehyd und auf ein durch Einwirkung von Salzlösungen daraus dargestelltes Condensationsproduct. Bald sahen wir uns jedoch veranlasst, auch den Crotonaldehyd in den Kreis unserer Untersuchungen aufzunehmen, und da dessen chemische Geschichte einfacher ist, halten wir es für zweckmässig, unsere Darlegung mit den Versuchen zu eröffnen, die sich auf Crotonaldehyd beziehen.

Darstellung von Crotonaldehyd. Zum Zwecke der Bereitung haben wir uns stets der Einwirkung einer Lösung von essigsaurem Natron auf Acetaldehyd bedient. 1 Volum concentrirter

producte als C_4H_6O) zu betrachten sind. Ich habe diese Versuche nicht publicirt, weil ich sie damals unterbrechen musste und später nicht dazu kam, sie wieder aufzunehmen, wie ich es immer beabsichtigt hatte.

Lieben.

Salzlösung wurde mit etwa 10 Vol. Acetaldehyd in Glasröhren oder starkwandige Kolben eingeschmolzen und durch 24 Stunden auf 100° erhitzt.

Ein Theil des Aldehyds blieb unverändert und konnte bei den einzelnen Operationen als flüchtigste Fraction zurückgewonnen werden, ein Theil wird in Crotonaldehyd, ein anderer Theil in schwer zu trennende Condensationsproducte übergeführt, die von 140° bis über 200° destilliren, und endlich verwandelt sich ein Theil in harzartige Substanzen, die bei der Destillation mit Wasserdampf im Rückstand bleiben.

Verhalten des Crotonaldehyds zu Natriumbisulfit. Soviel uns bekannt ist, liegt über dies Verhalten noch keine Angabe vor. Wir haben gefunden, dass sich Crotonaldehyd in concentrirter Natriumbisulfitlösung leicht und unter Erwärmen auflöst; nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallen, die übrigens im Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Lösung der Krystalle zeigt den charakteristischen stechenden Geruch des Crotonaldehydes nicht mehr.

Wenn insoweit das Verhalten des Crotonaldehydes mit dem der bekannten (gesättigten) Aldehyde übereinstimmt, so zeigt sich dagegen ein wesentlicher Unterschied, sobald man den Crotonaldehyd aus seiner Verbindung wieder abzuscheiden sucht. Wohl tritt auf Zusatz von kohlensaurem Natron zu einer Lösung, die 1 Molekül Bisulfit auf 1 Molekül Crotonaldehyd enthält, der charakteristische Geruch des Crotonaldehydes auf, doch entwickelt sich keine Kohlensäure und geht bei der Destillation nur eine Spur von einem stechend riechenden Öl über. Der Destillationsrückstand besteht aus einer wasserhellen gelblichen Flüssigkeit, in der sich kein Harz abgeschieden hat, und die die Verbindung in unzersetztem Zustande noch enthält. Dasselbe findet auch bei Anwendung eines Überschusses von kohlensaurem Natron statt.

Es ergibt sich daraus, dass die Natriumbisulfitverbindung des Crotonaldehydes bei weitem stabiler ist, als die entsprechenden Verbindungen der gesättigten Aldehyde. Wir werden auf die Zusammensetzung und Constitution dieser Verbindung, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind, in einer späteren

Mittheilung zurückkommen. Übrigens erinnert das Verhalten des Crotonaldehydes an das des Acroleïns.

Verhalten des Crotonaldehydes zu Brom. Wenn man Brom in durch Eis gekühltes Crotonaldehyd langsam eintropfen lässt, so verschwindet es ohne Bromwasserstoff zu entwickeln, und zwar geht die Addition so lange fort, bis dem Gewicht nach 2 Br auf $1C_4H_6O$ eingetragen sind, wo dann Bromfärbung auftritt. In einem Versuche haben wir um 5·05 Grm. Crotonaldehyd bis zu beginnender Färbung mit Brom zu sättigen, 11·66 Grm. Brom verbraucht, während sich theoretisch 11·54 Grm. Brom berechnen. Das Product entspricht demnach der Formel $C_4H_6Br_2O$ und stellt ein schweres Öl dar, das nicht unzersetzt destillirt werden kann und das, auf —35° abgekühlt, nicht erstarrt, sondern nur dickflüssig wird. Bei längerem Stehen färbt es sich dunkel und gibt Bromwasserstoff ab. In concentrirter Natriumbisulfitlösung löst es sich unter Erwärmung vollständig auf; nach einigen Stunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem festen weissen Krystallkuchen. Man darf aus diesem Verhalten wohl schliessen, dass das Bromadditionsproduct noch die Aldehydnatur bewahrt hat und demnach als Bibrombutyraldehyd betrachtet werden kann, wie es die Formel $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHO$ ausdrückt.

Reduction des Crotonaldehydes. Bisher liegen unseres Wissens keine Angaben über Reduction, sei es von Crotonaldehyd, sei es von anderen Aldehydcondensationsproducten vor, und doch bietet gerade die Reduction derartiger ungesättigter Aldehyde ein besonderes Interesse. Abgesehen von der Möglichkeit weiterer Condensationen oder der Bildung pinakonartiger Körper, selbst bei Annahme einer einfachen glattverlaufenden Reduction, drängt sich doch die Frage auf, ob der nascirende Wasserstoff sich an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung anlagern werde, ähnlich wie wir es für das Brom und Kekulé für den Chlorwasserstoff beobachtet haben, oder ob vielmehr die Aldehydkette den Angriffspunkt für die Wirkung des zugeführten Wasserstoffes abgibt. In beiden Fällen konnte denkbarer Weise als letztes Endproduct einer erschöpfenden Einwirkung von nascirendem Wasserstoff normaler Butylalkohol erhalten werden, doch war dies im zweiten Falle nicht sehr wahrscheinlich, sondern

musste man vielmehr erwarten, dass die Reaction bei der Bildung eines ungesättigten Alkohols (des bisher unbekannten Crotonylalkohols) stehen bleiben werde.

Obgleich wir, ehe wir die Reduction des Crotonaldehydes in Angriff nahmen, bereits eine lange Reihe von Versuchen über die zweckmässigste Art der Reduction des Propionaldehydcondensationsproductes ausgeführt und dadurch Erfahrungen gesammelt hatten, gelangten wir gleichwohl nicht rasch zum Ziele.

Weder die Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, noch von Zink und Salzsäure, noch von Natriumamalgam mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure (so dass die Flüssigkeit stets schwach sauer erhalten wurde) auf eine wässerige Lösung von Crotonaldehyd, führten uns zu den erwarteten Alkoholen; vielmehr wurde neben harzigen Producten ein zwar mit Wasserdampf destillirbares, doch hoch siedendes Öl erhalten.

Nicht glücklicher waren wir, als wir die Einwirkung von Zink und Chlorwasserstoffgas auf eine ätherische Lösung von Crotonaldehyd versuchten, wobei wir ein wenig gefärbtes zähes harzartiges Product erhielten. Auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung der Natriumbisulfitverbindung des Crotonaldehydes, die durch eingeleitetes schwefligsaures Gas stets sauer erhalten wurde (ein Versuch, auf den wir in einer späteren Mittheilung über die Natriumbisulfitverbindungen noch zurückkommen werden) gab nicht das gewünschte Resultat.

Endlich gelang die Reduction in vollkommen befriedigender Weise durch Anwendung des folgenden Verfahrens:

1 Theil Crotonaldehyd wurde in 15 Theilen 50%iger Essigsäure gelöst und mit 3 Theilen feiner Eisenfeile versetzt, darauf das Gemenge unter häufigem Umschütteln durch acht Tage bei Zimmer-Temperatur stehen lassen. Dann wurde gewöhnlich der Inhalt mehrerer Flaschen, deren jede mit etwa 25 Grm. Crotonaldehyd beschickt worden war, in einen Kolben übertragen und zur Beendigung der Reaction durch einige Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Wenn man hierauf abdestillirt, sieht man schon mit den ersten Wassertropfen ein leichtes Öl übergehen, das einen durchdringenden, doch angenehmen Geruch besitzt, während später der stechende Geruch des Crotonaldehydes sich geltend macht. Ein Theil des Öles löst sich übrigens in der allmälig

zunehmenden Menge des wässerigen Destillates wieder auf. Man trennt das Öl im Destillat von der wässerigen Schicht und gewinnt aus der letzteren durch eine Reihe von Destillationen den darin gelösten Theil des Öles. Die Menge desselben entspricht so ziemlich der des angewandten Crotonaldehydes.

Die weitere Verarbeitung geschieht nun in der Weise, dass zunächst der flüchtigste Theil des Öles, der den oben erwähnten von Crotonaldehyd ganz verschiedenen Geruch zeigt, aus dem Wasserbade abdestillirt, der Destillationsrückstand (um ihn von noch beigemengten Aldehyden zu befreien) mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, davon getrennt und mit verdünnter Kalilauge durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Man destillirt dann ab, trennt die aufschwimmende ölige Schicht von der wässerigen und unterwirft diese noch einer Reihe von Destillationen, um hiedurch sowie durch Potaschenzusatz zu den ersten Destillationsfractionen den Theil der oberen Schicht möglichst vollständig zu gewinnen, der in der unteren aufgelöst ist.

Man hat so schliesslich als Resultat der Reduction des Crotonaldehydes zwei Producte erhalten, deren eines, an Menge weit geringere, noch vor der Behandlung mit Bisulfit und mit Kali aus dem Wasserbade abdestillirt worden ist, während das andere, das die Behandlung mit den genannten Agentien durchgemacht hat, einen relativ höheren Siedepunkt zeigt.

Das flüchtigere Product ist nicht anderes als Normalbutyraldehyd. Es destillirte nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bei 75—78°, gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen schönen Silberspiegel, und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung eine weisse krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung. Bei der mittelst feuchten Silberoxyds vorgenommenen Oxydation lieferte es neben einem Silberspiegel ein Silbersalz, das wir in sechs Fractionen successive krystallisiren liessen. Vier Fractionen davon wurden analysirt und zeigten folgenden Procentgehalt an Silber:

I	II	IV	VI
56·98	55·75	55·89	55·59

Mit Ausnahme der sehr kleinen ersten Fraction, in der wohl nur desshalb ein zu hoher Silbergehalt gefunden wurde, weil sie

stark reducirt war, stimmen die anderen Fractionen befriedigend untereinander und mit der Zusammensetzung des Silberbutyrats überein, welches 55·38% Silber enthält. Eine kleine Verunreinigung mit crotonsaurem Silber ist allerdings nicht ganz ausgeschlossen, da der oxydirte Butyraldehyd leicht mit Spuren von der Reduction entgangenem Crotonaldehyd verunreinigt sein konnte. Übrigens wurde zur weiteren Bestätigung, dass die durch Oxydation erhaltene Säure wirklich Buttersäure, und zwar Normalbuttersäure ist, aus einem Theil des Silbersalzes die Säure wieder in Freiheit gesetzt und in Calciumsalz verwandelt. Die in der Kälte gesättigte klare Lösung des Calciumsalzes zeigte das für Normalbuttersäure charakteristische Verhalten beim Erwärmen Krystallschüppchen auszuscheiden, die sich beim Erkalten wieder auflösten.

Das bei der Reduction erhaltene höher siedende Product, das die Hauptmenge ausmachte, zeigte nach sorgfältigem Trocknen durch Digestion mit geglühtem Kalk und mehrmaliger Destillation über Natrium einen nahezu constanten Siedepunkt bei 117—117·5°. Dieser Siedepunkt, der fast genau mit dem des normalen Butylalkohols zusammenfällt, die Art der Entstehung, endlich die Beobachtung, dass bei der Reduction zugleich mit diesem Körper Normal-Butyraldehyd gebildet wird, scheinen von vorneherein jeden Zweifel auszuschliessen, dass die vorliegende Substanz etwas anderes sein könne, als normaler Butylalkohol. Eine eingehende Untersuchung hat uns jedoch gezeigt, dass in Wirklichkeit ein Gemenge von zwei Alkoholen hier vorliegt.

Zwei damit ausgeführte Analysen gaben folgende Resultate:

0·3287 Grm. Substanz gaben 0·784 CO_2 und 0·3745 H_2O.

0·166 Grm. derselben Substanz gaben 0·3965 CO_2 und 0·19 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_4H_{10}O$	C_4H_8O
Kohlenstoff	65·04	65·14	64·86	66·67
Wasserstoff	12·66	12·72	13·51	11·11
Sauerstoff	—	—	21·63	22·22
			100·00	100·00

Wie die Vergleichung zeigt, liegen die erhaltenen Zahlen zwischen den für die Formeln $C_4H_{10}O$ des Butylalkohols und C_4H_8O des Crotonylalkohols (Butyraldehyd ist ausgeschlossen) berechneten. Trotzdem würde man aus den Analysen allein noch nicht den Schluss zu ziehen wagen, dass die erhaltene Substanz von constantem Siedepunkte ein derartiges Gemenge sei. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche lassen jedoch in dieser Hinsicht keinen Zweifel, und berechtigen uns zu dem Schlusse, dass bei der Reduction des Crotonaldehydes durch Eisen und Essigsäure drei Producte gebildet werden, nämlich normaler Butyraldehyd, normaler Butylalkohol und Crotonylalkohol. Die Anlagerung des nascirenden Wasserstoffes findet also, wie es scheint, gleichzeitig an beiden Angriffspunkten des Moleküls statt, an der Stelle der doppelten Bindung und zugleich an der Aldehydkette.

Die Ausbeute an Butyraldehyd ist in verschiedenen Operationen verschieden und kann unter Umständen sehr gering sein, indem statt seiner um so mehr Butylalkohol erhalten wird.

Verhalten des Alkoholgemenges zu Brom und darauf gegründete Trennungsversuche. Wenn man dem bei 117° siedenden Reductionsproduct des Crotonaldehydes, von dem oben Analysen mitgetheilt sind, tropfenweise Brom zusetzt, so verschwindet das zugefügte Brom ohne die Flüssigkeit zu färben und ohne HBr zu entwickeln, bis endlich eine Grenze erreicht wird, bei der ein weiter zugefügter Tropfen Brom dauernde Gelbfärbung hervorruft. Dabei hat sich herausgestellt, dass die aufgenommene Menge Brom gleich gross ist, mag man nun das trockene Product oder die Lösung desselben in Wasser der Behandlung mit Brom unterwerfen.

Da der normale Butylalkohol, dessen Gegenwart in dem Reductionsproducte kaum bezweifelt werden kann, kein Brom aufzunehmen vermag, so ist es wohl kein allzu kühner Schluss, die Addition von Brom auf die Anwesenheit eines ungesättigten Alkohols (Crotonylalkohols) zurückzuführen. Das so entstehende Additionsproduct konnte aber ein bequemes Mittel abgeben, die beiden Alkohole, deren Siedepunkte offenbar sehr nahe an einander liegen, von einander zu trennen. In der That ist uns die Abscheidung des Butylalkohols auf diese Weise sehr leicht

gelungen und zwar haben wir zwei Wege eingeschlagen, die beide zum Ziele führten.

Einmal haben wir die wässerige Lösung des bei 117° siedenden Reductionsproductes gebromt, wobei eine kleine Menge eines schweren Öles sich abscheidet, während der grösste Theil im Wasser gelöst bleibt. Indem wir diese Lösung mit schwefelsaurem Natron versetzten und mit Äther ausschüttelten, haben wir die im Wasser gelösten Producte gewonnen, darauf den Äther abdestillirt und den Rückstand, um Zersetzung des Bromürs möglichst hintanzuhalten, im Vacuum der Destillation unterworfen. Bei einem Drucke von 50 Mm. ging bei 56° eine alkoholisch riechende Flüssigkeit über, die alle Eigenschaften des normalen Butylalkohols besass.

Nach sorgfältigem Trocknen mittelst geglühten Kalkes und wiederholter Destillation über kleinen Mengen Natrium zeigte sie (bei gewöhnlichem Druck) den corrigirten Siedepunkt 116°3 und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2095 Grm. gaben 0·4985 CO_2 und 0·2498 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_{10}O$
Kohlenstoff	64·89	64·86
Wasserstoff	13·25	13·51
Sauerstoff	—	21·63
		100·00

Endlich wurde zur weiteren Bestätigung für die Natur der analysirten Substanz ein Theil derselben durch Erhitzen mit HBr im zugeschmolzenen Rohre in ein Bromür verwandelt, das an Siedepunkt und Zusammensetzung als normales Butylbromür erkannt wurde. Es destillirte fast vollständig bei 100·5—101° (corr.) (das normale Butylbromür siedet unter 744 Mm. Druck bei 100·4°) und lieferte bei der Brombestimmung nach Carius folgende Werthe:

0·1203 Grm. Substanz lieferten 0·1651 AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_9Br
Brom	58·42	58·39

Der zweite und eigentlich bequemere Weg, den wir zur Abscheidung des Butylalkohols aus dem Reductionsproducte in Anwendung gebracht haben, geht dahin, das zunächst bereitete Bromadditionsproduct mit der 20fachen Menge Wasser am Rückflusskühler durch etwa 30 Stunden zu kochen. Wenn man dann etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt, so bleibt neben HBr eine nicht flüchtige, in Wasser lösliche Substanz (Butenylglycerin, auf das wir später zurückkommen) im Rückstand, während man aus dem Destillate theils direct, theils durch wiederholte Destillationen ein stechend riechendes Öl abscheiden kann, das die Eigenschaft besitzt, ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels zu reduciren.

Schüttelt man dasselbe mit Natriumbisulfitlösung, so geht der stechend riechende, Silberoxyd reducirende Körper (jedenfalls ein Aldehyd, vielleicht Crotonaldehyd) in die Lösung über, während normaler Butylalkohol ungelöst zurückbleibt.

Viel schwieriger als die Gewinnung des Butylalkohols ist diejenige des Crotonylalkohols, der nach unserer durch die schon mitgetheilten Versuche sehr wahrscheinlich gemachten Voraussetzung in dem bei 117° siedenden Reductionsproduct des Crotonaldehydes neben Butylalkohol enthalten ist. Bei der Behandlung mit Brom wird dieser Körper in ein Bromür übergeführt, dem man mit Wahrscheinlichkeit die Formel $CH_3.CHBr.CHBr.CH_2OH$ beilegen darf. Die Bromverbindung des Crotonylalkohols lässt sich darnach auch als zweifach gebromten Normalbutylalkohol oder als Dibromhydrin eines noch unbekannten Butenylglycerins betrachten. Die Reindarstellung dieses Bromürs ist uns bis jetzt nicht gelungen.

Beim Kochen mit Wasser wird es zerlegt und liefert neben HBr, Butenylglycerin und einen flüchtigen stechend riechenden, aldehydartigen Körper, wie dies schon aus der obigen Darlegung zu entnehmen ist.

Wir haben versucht, es durch Destillation bei verringertem Druck rein zu erhalten und haben beobachtet, dass nach dem Abdestilliren des begleitenden Butylalkohols, bei 50 Mm. Druck

bei 120—130° eine dickliche, fast farblose und geruchlose Flüssigkeit übergeht, die wir für das gesuchte Dibromür hielten. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen näherten sich jedoch mehr einer Verbindung C_4H_7BrO, die durch Abspaltung von HBr aus dem Dibromür hervorgehen könnte.

Bei einem anderen Versuch haben wir uns begnügt unter 20 Mm. Druck den Butylalkohol abzudestilliren und an dem Destillationsrückstand eine Brombestimmung vorzunehmen; auch hier wurde jedoch weniger Brom gefunden, als der Formel $C_4H_8Br_2O$ entspricht. Es weist dies darauf hin, dass entweder schon beim Bromiren selbst oder bei dem darauf folgenden gelinden Erhitzen, das zum Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum nothwendig ist, eine theilweise Abspaltung von HBr stattfindet. Fast zur Gewissheit wurde diese Vermuthung erhoben, als bei einer Partie Reductionsproduct, die wir bei Ausschluss von Wasser mit Brom behandelt hatten, der Nachweis gelang, dass der bei gelindem Erhitzen im Vacuum abdestillirte Butylalkohol auch Butylbromür beigemengt enthielt. Das Butylbromür verdankt höchst wahrscheinlich der Wechselwirkung zwischen Butylalkohol und $C_4H_8Br_2O$ oder dem daraus sich abspaltenden HBr seine Entstehung. In ähnlicher Weise wurde bei einer in Gegenwart von Wasser vorgenommenen Bromirung freie Bromwasserstoffsäure im Wasser nachgewiesen, die entweder aus dem Bibromür sich abgespalten hat, oder aus dessen Wechselwirkung mit Wasser entstanden ist. Wir beabsichtigen zur Aufklärung dieser Verhältnisse noch weitere Versuche anzustellen.

Da die Reindarstellung des Bibromürs $C_4H_8Br_2O$ so grosse Schwierigkeiten bot, so versuchten wir das unreine Bromür, das nach dem Abdestilliren des Butylalkohols im Vacuum als Destillationsrückstand verbleibt, einer Reduction mit nascirendem Wasserstoff zu unterwerfen. Wir vermutheten, dass die Reduction nicht bis zur Bildung von Butylalkohol fortschreiten, sondern sich auf Losreissung des angelagerten Broms beschränken und uns so zur Gewinnung des gesuchten Crotonylalkohols führen würde. Eine Verunreinigung des Bibromürs mit dem durch Abspaltung von HBr daraus hervorgehenden C_4H_7BrO erschien für diesen Zweck nicht bedenklich, da auch hier dasselbe Reductionsproduct zu erwarten stand.

Je 25 Grm. des beim Erhitzen im Wasserbade als Rückstand einer Destillation im Vacuum verbliebenen unreinen Bromürs wurden in je 1 Liter Wasser gegossen und allmälig mit 500 Grm. einprocentigen Natriumamalgams versetzt. Als nach Verlauf einiger Tage das Amalgam aufgebraucht war, wurde abdestillirt und das Destillat neuerdings mit 500 Grm. Natriumamalgam, die im Laufe einiger Tage in kleinen Portionen eingetragen wurden, behandelt. Dann wurde abdestillirt, und durch eine Reihe von Destillationen ein theilweise im Wasser gelöstes Öl ausgeschieden. Dies Öl wurde durch Destillation von einer Spur eines höher siedenden bromhältigen Körpers befreit und mittelst Potasche, dann Kalk, endlich wiederholter Destillation über kleinen Mengen Natrium getrocknet. Es destillirte bei 117°5—120°, zeigte einen dem Allylalkohol ähnlichen, doch nicht stechenden Geruch und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·2114 Grm. Substanz gaben 0·5136 CO_2 und 0·22 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_8O
Kohlenstoff	66·26	66·67
Wasserstoff	11·56	11·11
Sauerstoff	—	22·22
		100·00

Die gefundenen Werthe nähern sich sehr stark denen, die sich für den gesuchten Crotonylalkohol C_4H_8O berechnen. Auch der beobachtete Siedepunkt stimmt mit dem, der sich für diesen Alkohol erwarten lässt, überein. Man begreift nun auch leicht, dass dieser Alkohol, wenn er mit Normalbutylalkohol gemengt erhalten wird, wie es bei der Reduction des Crotonaldehydes der Fall ist, sich nicht durch Destillation davon trennen lässt, sondern ein ziemlich constant bei etwa 117—118° siedendes Product liefern muss, wie es in der That beobachtet wurde. Vollkommen rein ist aber der analysirte Crotonylalkohol noch nicht; vielmehr ist er wahrscheinlich mit circa 10% Butylalkohol verunreinigt, der entweder (was wir für das Wahrscheinlichere halten) in dem für die Reduction verwendeten Bromür schon enthalten war, oder aber bei der Reduction als Nebenproduct

entstanden ist. Dass diese Verunreinigung wirklich vorhanden ist, lässt sich annähernd schon aus der obigen Analyse schliessen, noch sicherer aber ergibt es sich aus Bromirungsversuchen, die wir zu diesem Zwecke anstellten.

0·906 Grm. des analysirten Alkohols, vorsichtig bis zur beginnenden Färbung mit Brom versetzt, nahmen 1·778 Grm. davon auf (während sich für reinen Crotonylalkohol 2·013 Grm. Br berechnen). Daraus ergibt sich ein Gehalt von 88·3 Procent Crotonylalkohol in der untersuchten Substanz.

Bei einem zweiten Versuche nahmen 0·8744 Grm. desselben Alkohols, der aber diesmal in wässeriger Lösung angewandt wurde, 1·7184 Grm. Brom auf, entsprechend 88·43 Procent Crotonylalkohol.

Wir hoffen, dass es uns gelingen wird, sei es auf dem hier eingeschlagenen Wege, sei es mit Hilfe des im Folgenden zu beschreibenden Butenylglycerins den Crotonylalkohol rein zu erhalten und werden dann auf das Studium dieses Körpers zurückkommen. Man darf sich davon einen Beitrag zur Kenntniss der so interessanten Gruppe ungesättigter primärer Alkohole versprechen, von denen der Allylalkohol bisher der einzige Repräsentant ist.

Nur einige Versuche, die wir mit dem bei 117° siedenden Gemenge der beiden Alkohole, das durch Reduction des Crotonaldehydes erhalten wird, ausgeführt haben, sollen hier noch erwähnt werden, da sie einige Schlüsse auf die Eigenschaften des Crotonylalkohols gestatten.

Verhalten des Alkoholgemenges zu Jodwasserstoff oder Jod und Phosphor. Wir wollten versuchen, ob der in dem Gemenge enthaltene Crotonylalkohol durch die genannten Agentien in Crotonyljodür oder aber unter Wasserstoffaddition in ein Butyljodür (voraussichtlich secundäres) verwandelt würde. War das erstere der Fall, so durfte man erwarten, dass es gelingen werde, das Crotonyljodür von dem gleichzeitig aus Normalbutylalkohol entstandenen Jodür durch Überführung in eine feste Quecksilberverbindung zu trennen, ähnlich wie eine solche für Jodallyl bekannt ist.

Das bei 117° siedende Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol wurde in der Kälte mit gasförmigem HJ gesättigt,

im Dunkeln aufbewahrt, nach 2 Tagen neuerdings mit HJ gesättigt und der Einwirkung wieder 2 Tage Zeit gelassen. Die Flüssigkeit, die sich schon während des Einleitens gebräunt hatte, enthielt nun viel freies Jod und wurde mit verdünnter Natronlauge bis zur Entfärbung versetzt. Das erhaltene farblose, schwere Öl, das durch Einwirkung von Jodwasserstoff unter Vermeidung jeder Erwärmung entstanden war, destillirte nach Waschen und Trocknen bei 124—129° und gab bei Ausführung der V. Meyer'schen Reaction sehr schön die rothe Färbung in alkalischer, dagegen die blaue in saurer Lösung. Dieses Verhalten, sowie der Siedepunkt, endlich die Abscheidung von Jod bei der Bereitung lassen mit Sicherheit schliessen, dass das gewonnene Product ein Gemenge von Normalbutyljodür mit secundärem Butyljodür ist, welches letztere an Stelle des Crotonyljodürs aus dem ungesättigten Alkohol entstanden ist, im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ \| \\ CH \\ CH_2OH \end{array} + 3HJ = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ CH.J \\ CH_3 \end{array} + H_2O + J_2.$$

Im Wesentlichen die gleichen Resultate erhielten wir als wir auf das bei 117° siedende Alkoholgemenge Jod und Phosphor einwirken liessen. Zwar trat ein an Jodallyl erinnernder Geruch auf, der auf die Bildung von Crotonyljodür hinweist, doch verschwand er, sobald erwärmt wurde und das erhaltene Jodür erwies sich wie oben als ein Gemenge von normalem und secundärem Butyljodür. Auch gab es mit Quecksilber keinerlei Verbindung. Wir halten es übrigens für möglich, dass bei Anwendung anderer Verhältnisse der reagirenden Substanzen es doch noch gelingen könnte, aus Crotonylalkohol durch Jod und Phosphor Crotonyljodür zu gewinnen, während Jodwasserstoff dazu nicht geeignet erscheint.

Butenylglycerin. Wir haben schon oben bei der Abscheidung des Butylalkoholes die Bedingungen angegeben, unter denen Butenylglycerin entsteht. Wenn man, wie dort beschrieben, das bei 117° siedende Reductionsproduct des Crotonaldehydes (Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol) mit Brom

sättigt, das Bromadditionsproduct mit überschüssigem Wasser am Rückflusskühler kocht, endlich $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestillirt, so geht Normalbutylalkohol, begleitet von einem stechend riechenden aldehydartigen Körper, in das Destillat, während Butenylglycerin neben Bromwasserstoffsäure in Wasser gelöst im Destillationsrückstande verbleibt. Zur Beseitigung der Bromwasserstoffsäure wurde überschüssiges Bleioxyd eingetragen, damit gekocht, nach dem Erkalten abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb eine gelblich gefärbte, sehr dicke Flüssigkeit, die durch Ausziehen mit absolutem Alkohol, in dem sie sich in jedem Verhältniss löst, von etwas unlöslich zurückbleibendem $PbBr_2$ getrennt werden konnte. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterblieb wieder eine sehr dicke Flüssigkeit von rein süssem Geschmack, die bei einem auf 27 Mm. verringerten Drucke der Destillation unterworfen bei 172—175° (uncorr.) überging.

Die Destillation ist von einer nur sehr geringfügigen Zersetzung begleitet. Das destillirte Product stellte eine sehr schwach gelbliche, ausserordentlich dicke Flüssigkeit dar, die selbst in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Äther nicht krystallinisch, sondern nur zu einer glasartigen durchsichtigen Masse erstarrte. (Bekanntlich gelingt es auch beim gewöhnlichen Glycerin nur schwer, es zur Krystallisation zu bringen.) Die Analyse des durch längeres Stehen über Schwefelsäure getrockneten Productes ergab Zahlen, die mit der Formel eines Butenylglycerins $C_4H_{10}O_3$ übereinstimmen.

0·1987 Grm. Substanz gaben 0·3325 CO_2 und 0·1725 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_{10}O_3$
Kohlenstoff	45·64	45·28
Wasserstoff	9·64	9·43
Sauerstoff	—	45·29
		100·00

Die Entstehung dieses Glycerins darf man sich wohl in der Weise denken, wie es die folgende Gleichung ausdrückt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHBr \\ CHBr \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} HOH \\ HOH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array} + \begin{array}{l} HBr \\ HBr. \end{array}$$

Darnach lässt sich der neue Körper als gewöhnliches Glycerin betrachten, indem 1 H aus der primären Alkoholkette CH_2OH durch CH_3 ersetzt ist. Auch drückt die obige Formel aus, dass das neue Glycerin 2 secundäre Alkoholketten neben einer primären enthält, während vom gewöhnlichen Glycerin gerade das Umgekehrte gilt.

Diese Betrachtung liefert den Schlüssel zur Erklärung der im ersten Augenblick befremdlichen Thatsache, dass das hier beschriebene Butenylglycerin einen etwas niedrigeren Siedepunkt zeigt als das bekannte Glycerin, für welches bei 12 Mm. Druck der Siedepunkt bei 179°5 angegeben wird. In ganz ähnlicher Weise und wohl aus demselben Grunde liegt der Siedepunkt des Butylenglycols $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2OH$ um circa 12° niedriger als der des Trimethylenglycols $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$, oder auch der Siedepunkt des Propylenglycols $CH_3.CHOH.CH_2OH$ niedriger als der des Äthylenglycols $CH_2OH.CH_2OH$.

Die folgenden, mit dem neuen Glycerin ausgeführten Versuche zeigen seine grosse Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Glycerin.

Triacetin des Butenylglycerins. 3 Grm. des obigen Glycerins wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid, in dem es sich leicht auflöste, in eine Glasröhre eingeschmolzen und durch 20 Stunden auf 150° erhitzt. Dann wurde das Rohr geöffnet und der bräunliche Inhalt destillirt, bis das Thermometer im Dampf 160° anzeigte. Die Destillation wurde nun Vorsichts halber bei einem auf 27 Mm. verringerten Druck [1] fortgesetzt und nunmehr

[1] Diese, sowie die meisten Vacuumdestillationen, wurde in der Weise ausgeführt, dass in den Kork des mit Kühler und weiterhin mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzten Destillirkolbens eine unten ausgezogene, beiderseits offene Thermometerröhre eingepasst war, die bis nahe auf den Grund reichte. In Folge dessen strich, sobald das Vacuum hergestellt war, fortwährend ein feiner Luftstrom durch die siedende Flüssigkeit. Der Druck im Apparat wurde durch diese Disposition nur um wenige Millimeter erhöht, dagegen wurde aber das sonst so lästige Stossen ganz oder fast ganz vermieden.

ging das ganze Product bis auf einen sehr geringen theerartigen Rückstand bei 153—155° (uncorr.) über.

Das Destillat stellte eine wasserhelle, etwas dickliche, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit dar, von schwachem, aber angenehmem Geruche.

Die Analyse führte zur Formel des Butenyltriacetins, $C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$.

0·3785 Grm. gaben 0·7139 CO_2 und 0·2379 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_4H_7(C_2H_3O_2)_3$
Kohlenstoff	51·44	51·72
Wasserstoff	6·98	6·90
Sauerstoff	—	41·38
		100·00

Eine weitere Bestätigung erhält diese Analyse und ihre Deutung durch eine Zersetzung des Triacetins, die wir mittelst überschüssigen Wassers im zugeschmolzenen Rohr vornahmen. 0·5202 Grm. Triacetin mit der 40fachen Menge Wasser durch 30 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt, lieferten 0·3966 Grm. freigewordener Essigsäure (durch Titration bestimmt) d. i. 76·24%, während sich theoretisch, bei Annahme vollständiger Zersetzung, 77·59% Essigsäure berechnen würden.

Wir haben endlich noch versucht, das Butenyltriacetin bei gewöhnlichem Drucke zu destilliren und haben uns überzeugt, dass es unzersetzt übergeht und bemerkenswerth constant siedet. Der aus der Calibrationstabelle und für den herausragenden Quecksilberfaden corrigirte Siedepunkt wurde bei 261°8 gefunden bei dem auf 0° reducirten Bar. 740·2 Mm.

Nach Wurtz siedet das Triacetin des gewöhnlichen Glycerins bei 268°, also bei einer etwas höheren Temperatur, ganz entsprechend den oben bei Vergleichung der Siedepunkte der Glycerine selbst gemachten Beobachtungen.

Einwirkung von HJ auf Butenylglycerin. Nach Analogie mit dem gewöhnlichen Glycerin, welches mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure bekanntlich Isopropyljodür liefert, durfte man erwarten, aus dem hier beschriebenen Butenylglycerin,

wenn ihm die oben beigelegte Constitution zukommt, secundäres Butyljodür zu erhalten. Der Versuch hat unsere Erwartung bestätigt.

Das Butenylglycerin scheidet mit rauchender Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte Jod aus. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 100° im zugeschmolzenen Rohre wurde mit Wasser verdünnt und destillirt. Es ging mit den Wasserdämpfen ein schweres Öl über, das bei 117—120° siedete und bei Vornahme der V. Meyer'schen Reaction die blaue Pseudonitrolfärbung gab. Auf essigsaures Silber bei Gegenwart von Eisessig wirkte es schon bei gewöhnlicher Temperatur sogleich ein, und entwickelte ein Gas (Butylen), welches von Brom absorbirt wurde und damit nach Entfernung des überschüssigen Broms ein schweres farbloses Öl (Butylenbromür) lieferte.

Aus alledem folgt, dass das Product der Einwirkung überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf Butenylglycerin secundäres Butyljodür ist.

Seine Entstehung erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix} + 5\,HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \\ CHJ \\ CH_3 \end{matrix} + 3H_2O + 2J_2$$

Crotonyljodür aus Butenylglycerin. Bekanntlich liefert gewöhnliches Glycerin mit Jod und Phosphor Allyljodür, das jedoch meist mit Isopropyljodür gemengt erhalten wird. Um die Bildung des letzteren zu vermeiden, scheint es zweckmässig einen Überschuss von Glycerin relativ zu Jod und Phosphor in Anwendung zu bringen.

Wir versuchten nun, ob es gelinge, bei Beobachtung der angedeuteten Vorsicht, aus Butenylglycerin ein dem Jodallyl vergleichbares Crotonyljodür zu gewinnen.

Zu diesem Zwecke wurden 5·7 Grm. trockenes Butenylglycerin mit 1·9 Grm. gepulverten Jods unter Erwärmen und Umschütteln gemengt und darauf, während ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat strich, 0·3 Grm. Phosphor in kleinen, sorgfältig getrockneten Stückchen allmälig eingetragen. Nach jedem Eintragen eines Phosphorstückchens wurde erwärmt, um

die Reaction herbeizuführen, die sich sonst in der Kälte nur sehr träge vollzieht.

Es ging etwas Wasser und ein schweres, gelbes Öl über, während ein Rückstand von harzartiger Beschaffenheit hinterblieb. Das gelbe Öl, das einen dem Jodallyl ähnlichen Geruch besass, wurde vom Wasser getrennt und, da es etwas Phosphor enthielt, so lange mit Jod versetzt, bis es gefärbt blieb, hierauf mit alkalischem, dann reinem Wasser gewaschen, mittelst Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Es ging bei 131—133° vollständig über. Dieser hohe Siedepunkt, der nicht nur höher als der des secundären Butyljodürs, sondern selbst höher als der des normalen primären Butyljodürs liegt (gerade wie oben für den Crotonylalkohol ein etwas höherer Siedepunkt als der des normalen Butylalkohols beobachtet wurde), lässt keinen Zweifel, dass hier Crotonyljodür erhalten worden ist, und macht es zum Mindesten wahrscheinlich, dass diesem Körper die Formel

$$CH_3—CH==CH—CH_2J$$

zukommt, die ihn als ein primäres Alkyljodür, entsprechend dem früher beschriebenen Crotonylalkohol, erscheinen lässt.

Die Analyse des mittelst trockenen molecularen Silbers von etwas Jod befreiten Productes gab Zahlen, die ziemlich gut für Crotonyljodür C_4H_7J stimmen.

0·1868 Grm. Substanz gaben 0·181 CO_2 und 0·07 H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	C_4H_7J
Kohlenstoff	26·43	26·37
Wasserstoff	4·16	3·85
Jod	—	69·78
		100·00

Obgleich der hohe Siedepunkt und der scharfe Geruch hinreichende Bestätigung für die richtige Deutung dieser Analyse geben, wurde gleichwohl noch das Verhalten des gewonnenen Jodürs zu Quecksilber geprüft, da bekanntlich das Allyljodür in dieser Hinsicht ein von dem der gesättigten Jodüre ganz abweichendes Verhalten zeigt.

Das Crotonyljodür mit metallischem Quecksilber geschüttelt, erstarrte nach einigen Minuten zu einer festen gelben, noch von Quecksilberkügelchen durchsetzten Masse. Diese wurde in heissem 98procentigem Alkohol gelöst und krystallisirte beim Erkalten des Filtrates rein weiss aus. Die Krystalle färbten sich jedoch rasch gelb und gaben bei der Analyse keine stimmenden Zahlen. Immerhin wird durch diese Versuche der Charakter des Jodürs als einer ungesättigten Verbindung bestätigt.

Einwirkung von Oxalsäure auf Butenylglycerin.

Wir haben diesen wichtigen Versuch, der zu einem bequemen Verfahren führen kann, um vom Butenylglycerin zum Crotonylalkohol in ähnlicher Weise zu gelangen, wie man jetzt Allylalkohol aus gewöhnlichem Glycerin darstellt, bisher nur in kleinem Massstabe durchgeführt.

Wir gingen dabei in ganz ähnlicher Weise vor, wie es Tollens für gewöhnliches Glycerin empfiehlt, wendeten eine Oxalsäure an, die mit $^1/_2$ Procent Salmiak und $^1/_2$ Procent Kochsalz gemengt war, und trugen successive 1·25 Grm., 1 Grm., 0·75 Grm., 0·5 Grm. und wieder 0·5 Grm. dieser unreinen Oxalsäure in 5 Grm. trockenes Butenylglycerin ein. Nach jedem Eintragen von Oxalsäure wurde allmälig ansteigend bis etwa 255° erhitzt und dann vor dem Zusatz der nächsten Portion Oxalsäure wieder erkalten lassen. Die beobachteten Erscheinungen waren im Wesentlichen dieselben wie bei der Verarbeitung von gewöhnlichem Glycerin. Es entwickelte sich Kohlensäure und destillirte erst wässerige Ameisensäure, während bei den höheren Temperaturen eine klare, stechend riechende Flüssigkeit überging, die sich trübte und ölige Tropfen abschied, als sie in das wässerige Destillat herabfiel. Das gesammte, aus 2 Schichten bestehende Destillat wurde am Rückflusskühler mit Kalilauge gekocht, wobei der stechende Geruch verschwand, und darauf der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging ein Öl über, das abgehoben wurde, während eine zweite Partie Öl aus der wässerigen Schicht des Destillates, in der es gelöst war, durch wiederholte Destillation und Zusatz von Potasche abgeschieden werden konnte. Die beiden öligen Producte wurden vereint und mit geglühter Potasche getrocknet. Bei der Destillation stieg der Siedepunkt von etwa 100° bis gegen 200°, und zwar erwiesen

sich die flüchtigeren Fractionen, die bis etwa 130° übergingen, bedeutend löslicher in Wasser, als die höher siedenden. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass dieselben zum grossen Theil aus Crotonylalkohol bestehen und beabsichtigen auf die hier beschriebene Reaction wieder zurückzukommen, um sie genauer zu studiren. Einstweilen sei noch erwähnt, dass die zwischen 115 und 130° destillirende Fraction, die die Hauptmenge darstellt, schon in der Kälte durch eine Lösung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt wird und dass dabei der charakteristische Geruch von Crotonaldehyd in unverkennbarer Weise auftritt.

Reduction des Crotonchlorals.

Von **Ad. Lieben** und **S. Zeisel.**

Nachdem wir die Erfahrung gemacht hatten, dass Crotonaldehyd bei seiner Reduction ein Gemenge von Normalbutyl- und Crotonylalkohol liefert,[1] schien es von einigem Interesse, die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf den von Krämer und Pinner entdeckten, unter dem Namen Crotonchloral bekannten Körper zu untersuchen. Da dieser Körper, der als Trichlorbutyraldehyd betrachtet werden kann, zu den gesättigten Verbindungen gehört, so konnte man denken, hier einfachere Resultate als beim Crotonaldehyd zu erhalten, und wenn es überhaupt gelang, die Schwierigkeiten des Experimentes zu überwinden und eine vollständige Reduction durchzuführen, direct zum normalen Butylalkohol zu gelangen.

Die Methode, die wir zur Reduction des Crotonchlorals anwandten, war diejenige, die wir nach zahlreichen Versuchen als die zur Reduction des Crotonaldehydes geeignetste erkannt hatten. Demgemäss wurden je 25 Grm. Crotonchloral mit 100 Grm. Eisenfeile (Ferrum limatum) und 200 Grm. $50^0/_0$ger Essigsäure zusammengebracht, und das Gemenge durch 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, zuletzt durch einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Als dann abdestillirt wurde, ging mit den Wasserdämpfen ein leichtes Öl über, das denselben Geruch wie das rohe Reductionsproduct des Crotonaldehydes besass, und von dem sich aus dem wässerigen Theile des Destillates durch eine Reihe von Destillationen noch eine zweite Partie gewinnen liess, die in dem Wasser gelöst gewesen war.

---

[1] S. die vorstehende Abhandlung.

Das gesammte ölige Reductionsproduct wurde nun zunächst mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch ein Theil gelöst wurde.

Die Bisulfitlösung, von dem unlöslichen Theile getrennt, wurde mit der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein leichtes Öl von starkem doch angenehmen Geruche über, das sich, nachdem durch fractionirte Destillation eine sehr kleine Menge höher siedender chlorhältiger Substanz davon getrennt worden war, als fast reiner Normalbutyraldehyd erwies. In der That siedete dieser Körper, nachdem er mit Chlorcalcium getrocknet und einige Male rectificirt worden war, bei 74—77° und reducirte feuchtes Silberoxyd unter Bildung eines Silberspiegels. Das gleichzeitig entstandene Silbersalz krystallisirte in warzenförmigen Aggregaten kleiner Nadeln, die 55,52% Silber enthielten. Silberbutyrat enthält 55,38% Ag. Ein Theil des Silbersalzes mit verdünnter Schwefelsäure destillirt gab ein saures Destillat, das zur Darstellung eines Calciumsalzes benützt wurde. Dasselbe erwies sich in der Hitze schwerer löslich als in der Kälte, eine Eigenthümlichkeit, die bekanntlich der Normalbuttersäure zukommt und sie von Isobuttersäure unterscheidet. Es ist somit bewiesen, dass der in Natriumbisulfit lösliche Theil des Reductionsproductes im Wesentlichen Normalbutyraldehyd ist.

Der in Bisulfitlösung unlösliche Theil des Reductionsproductes wurde mit Kalilauge am Rückflusskühler gekocht und dann davon abdestillirt. Es ging ein leichtes Öl über, nebst einer wässerigen Schichte aus der durch eine Reihe von Destillationen noch etwas darin gelöstes Öl gewonnen werden konnte. Das ölige Product wurde mit Potasche, später mit Kalk getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei ging die Hauptmenge bei 110—119° über und erwies sich als chlorfrei; viel kleiner war die Menge eines zweiten Körpers, der bei 157—160° siedete, und in dem wir 28,02% Chlor fanden. Wir haben diesen letzteren Körper, der wohl nicht rein erhalten wurde, nicht weiter untersucht. (Man könnte vielleicht an einen gechlorten Butylalkohol denken, dessen Entstehung leicht zu erklären wäre.)

Das oben erwähnte bei 110—119° aufgefangene Hauptproduct ging nach sorgfältiger Trocknung durch wiederholte

Destillation über Natrium fast vollständig bei 117—118° über. Trotz Constanz des Siedepunktes musste man jedoch nach den am Reductionsproducte des Crotonaldehydes gemachten Erfahrungen an die Möglichkeit denken, dass auch hier, sowie dort, ein Gemenge von Normalbutylalkohol $C_4H_{10}O$ mit einem ungesättigten Alkohol C_4H_8O (Crotonylalkohol) vorliegen könne. Ein Versuch, das erhaltene Product mit Brom zu behandeln, bestätigte diese Vermuthung, denn als wir langsam Brom zutropfen liessen, verschwand dieses vollständig in der Flüssigkeit, bis endlich ein letzter zufliessender Tropfen Gelbfärbung hervorrief.

Die Menge Brom, die bis zur Erreichung dieser Grenze verbraucht wurde, entsprach, nach der Gleichung:

$$C_4H_8O + 2Br = C_4H_8Br_2O$$

berechnet, einem Gehalte von 56% Crotonylalkohol in der bei 117—118° siedenden Flüssigkeit.

Als darauf das so erhaltene Bromadditionsproduct mit überschüssigem Wasser am Rückflusskühler gekocht wurde, lieferte es ein Destillat, welches Normalbutylalkohol neben einem stechend riechenden Körper enthielt, während im Rückstand, nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure ein süss schmeckender, dickflüssiger Körper (Butenylglycerin) [1] hinterblieb.

Man sieht aus vorstehender Darlegung unserer Resultate, dass, abgesehen von geringen Mengen chlorhaltiger Verbindungen, Crotonchloral bei Behandlung mit Eisen und Essigsäure genau dieselben Reductionsproducte liefert, wie Crotonaldehyd. Wahrscheinlich wird gleich zu Beginn der Reduction der Typus Crotonaldehyd wieder hergestellt, indem die zwei Atome (Cl_2 oder eventuell HCl), die sich bei Entstehung des Crotonchlorals aus Crotonaldehyd angelagert haben, wieder abgespalten werden.

Erst lange nach Abschluss unserer Versuche wurden wir gewahr, dass Sarnow [2] schon vor längerer Zeit die Reduction des Crotonchlorals untersucht und in seiner Abhandlung über Monochlorcrotonsäure erwähnt hat. Er gibt an, dass bei Ein-

---

[1] S. die vorstehende Abhandlung.

[2] Ann. d. Ch. u. Pharm. 164. p. 93.

wirkung von Zink und Salzsäure oder auch von Zinkstaub und Wasser vorzugsweise Monochlorcrotonaldehyd, der sich jedoch nicht rein erhalten liess, neben beträchtlichen Mengen Crotonaldehyd gebildet wird. Diese Resultate sind zwar von den unserigen verschieden, stehen aber keineswegs damit im Widerspruche, sondern zeigen nur, dass Sarnow gewissermassen auf halbem Wege stehen geblieben ist, indem er die Reduction nicht so weit geführt hat als wir. Der Unterschied dürfte wohl in der Verschiedenheit des angewandten Reductionsverfahrens begründet sein.

Über Derivate der Cinchoninsäure und des Chinolins.

Von Dr. **H. Weidel** und **A. Cobenzl.**

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Das hervorragende Interesse, welches die Körper der Pyridin-, respective der Chinolinreihe und deren Abkömmlinge für sich in Anspruch nehmen, lässt es wünschenswerth erscheinen, die Kenntniss dieser Körperclassen durch das Studium der Chlor-, Brom- und Jodsubstitutionsproducte, sowie der Sulfosäuren zu erweitern, zumal von diesen ausgehend gerade die weittragendsten Aufschlüsse in Bezug auf die Constitution der Alkaloide zu erwarten sind, wenn durch Einführung von Seitenketten in den Chinolin-, beziehungsweise Pyridinkern neue Verbindungen erzielt werden.

Eine Untersuchung in dieser Richtung schien schon im Vorhinein vielversprechend, da die Möglichkeit, derartige Substitutionsproducte zu erzielen, durch die Arbeiten von Lubavin[1] und A. W. Hofmann[2] dargethan wurde.

Die Einwirkung der Halogene auf die genannten Körperklassen schien uns wenig Erfolg bringend, da hierbei voraussichtlich in erster Linie Additionsproducte zu erwarten waren, die verhältnissmässig schwieriger einer weiteren Bearbeitung zugänglich sind. Aus diesen und mehrfachen anderen Gründen haben wir unsere Studien mit Versuchen, Sulfosäuren herzustellen begonnen und wählten fürs Erste die Cinchoninsäure, um dann später an der Hand der gewonnenen Resultate, die weit mühsamer zu beschaffenden Körper der Pyridinreihe in ähnlicher Weise erfolgreich bearbeiten zu können.

---

[1] Annal. d. Chem. und Pharm., 155, 80.

[2] Berl. Ber. 1879, 988.

Im Nachstehenden wollen wir nun die Erfahrungen, welche wir bei der Cinchoninsäure zu machen in der Lage waren, mittheilen. Lubavin l. c. konnte durch 40 stündiges Erhitzen des Chinolins mit Vitriolöl eine Sulfosäure dieser Base gewinnen. Es war daher die Entstehung eine derartige Verbindung unter denselben Umständen auch aus der Cinchoninsäure zu erwarten. Allein wir konnten uns bald überzeugen, dass rauchende Schwefelsäure selbst bei Temperaturen über 200° ohne Einwirkung auf diese Säure ist.

Die Darstellung einer Sulfocinchoninsäure gelingt jedoch leicht nach der von Barth und Senhofer[1] angegebenen Methode durch die Einwirkung eines Gemisches von Vitriolöl und Phosphoranhydrid, oder aber auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure auf trockene Cinchoninsäure einwirken lässt.

Man wählt, wie wir durch Versuche festgestellt haben, mit Vortheil folgende Verhältnisse:

10 Grm. reiner wasserfreier Cinchoninsäure werden in einer Röhre mit 20 Grm. Phosphorsäureanhydrid und 20 Grm. Vitriolöl gemischt und nach dem Zuschmelzen während 6 Stunden auf 170—180° C.[2] erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach dem Abkühlen in eine zähe braungelbe, durchsichtige Masse verwandelt, die man nach dem Öffnen, wobei eine geringe Quantität schwefeliger Säure entweicht, in etwa 150 Cc. Wasser einträgt, hierbei findet eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Der Überschuss des Säuregemisches löst sich, während die selbst in heissem Wasser schwierig lösliche Sulfosäure herausfällt. Der grauweisse, fein krystallinische Niederschlag (A) wird, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, mittelst der Pumpe von der bräunlich gefärbten Mutterlauge (B) getrennt, und durch Nachwaschen mit Eiswasser von der Phosphorsäure und Schwefelsäure befreit.

Die Ausscheidung A wird nun behufs weiterer Reinigung zunächst aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Die in grossen, glänzenden Krystallen ausgeschiedene Sulfosäure ist zwar noch

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1871, Juli-Heft.

[2] Die Bildung der Sulfosäure findet theilweise schon bei 120° C. statt, man erzielt jedoch bei Einhaltung der angegebenen Temperaturen das günstigste Resultat.

etwas braun gefärbt, aber ein zweimaliges Behandeln mit Thierkohle in verdünnter Lösung genügt, um sie vollkommen farblos und rein zu erhalten.

Die Mutterlaugen B enthalten verhältnissmässig nur wenig von der Sulfosäure neben grossen Mengen von Phosphorsäure, Schwefelsäure und geringe Quantitäten unangegriffener Cinchoninsäure.[1] Die Trennung bewerkstelligt man am besten mit Barytwasser. Hiezu wird die, in viel Wasser gelöste Lauge in der Siedhitze mit diesem neutralisirt. Die, vom ausgeschiedenen phosphorsauren und schwefelsauren Baryt, welcher auch die färbenden Substanzen grösstentheils enthält, filtrirte Lösung wird auf ein kleines Volum eingedampft und dann mit Bleizucker versetzt. Es scheidet sich nun nach einiger Zeit das sehr schwer lösliche Bleisalz (C) der Sulfosäure aus, während im Filtrate (D) die Cinchoninsäure zurückbleibt. Durch Zersetzen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff in der Siedhitze kann die Sulfosäure gewonnen werden.

Aus dem Filtrate D wird das Blei und der Baryt genau mit Schwefelsäure ausgefällt, so, dass man durch Eindampfen den Rest der nicht in Reaction getretenen Cinchoninsäure wieder gewinnen kann.

Die Ausbeute an Monosulfocinchoninsäure ist sehr gut, denn wir erhielten über 70 Procent der theoretisch verlangten Menge.

Die Darstellung dieser Sulfosäure gelingt, wie wir Eingangs erwähnten, auch durch die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid[2] auf die Cinchoninsäure im geschlossenen Rohre. Hiezu ist zu bemerken, dass ein fünfstündiges Erhitzen genügt, um eine Ausbeute zu erzielen, welche der nach der andern Methode erhaltenen gleich ist. Die Bildung der Sulfosäure erfolgt theil-

[1] Die Cinchoninsäure verschwindet nicht, wenn die Röhren auch länger als sechs Stunden erhitzt werden. Steigert man aber die Temperatur, so wird allerdings der letzte Rest der Säure in die Sulfosäure umgewandelt, doch zersetzt sich dabei auch schon ein beträchtlicher Theil derselben.

[2] Die Firma N. Stark, in Prag, erzeugt Schwefelsäureanhydrid im Grossen. Da man von dieser Firma beliebige Quantitäten dieses Reagens beziehen kann, der lästigen Darstellung derselben daher überhoben ist, so arbeitet man, um grosse Mengen der Sulfosäure darzustellen, zweckmässigerweise nach der zweiten Methode.

weise schon bei 100° C. Die Aufarbeitung und Trennung von der auch in diesem Falle nicht in Reaction tretenden Cinchoninsäure wird, wie oben beschrieben, durchgeführt. Die nach den beiden Vorschriften erhaltene Sulfosäure, welche wir, um sie von den sechs überhaupt möglichen Sulfosäuren der Cinchoninsäure zu unterscheiden als

α Sulfocinchoninsäure

bezeichnen wollen, erscheint in reinstem Zustande in vollkommen farblosen, durchsichtigen und wohlausgebildeten, starkglänzenden Krystallen, die dem triklinen System angehören.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich und kann selbst nur durch längeres Kochen mit diesem allmälig in Lösung gebracht werden. Sie ist sowohl in kaltem als auch in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol unlöslich. Sie verträgt ziemlich hohe Temperaturen, ohne sich zu zersetzen, schmilzt und sublimirt nicht, verbrennt bei sehr starkem Erhitzen unter Rücklassung einer dichten Kohle.

Die α Sulfocinchoninsäure ist eine starke Säure, zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit. Sie besitzt einen anhaltenden, intensiv bitteren Geschmack. Ihre Lösung fällt Bleizucker weiss krystallinisch, essigsaures Kupfer bringt in einer concentrirten siedenden Lösung derselben einen licht grünen, schweren krystallinischen Niederschlag hervor. Durch salpetersaures Silber, Chlorcalcyum oder Chlorbaryum wird die Säure nicht gefällt.

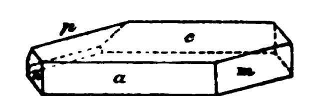
Sie enthält Krystallwasser, welches bei 100° C. leicht und vollkommen entweicht und kann, wenn man eine verdünnte Lösung langsam unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten lässt, in prächtig ausgebildeten Krystallen von bedeutender Grösse erhalten werden, welche Herr Dr. Březina so freundlich war, krystallographisch zu bestimmen. Er theilt uns hierüber Folgendes mit:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 2\cdot0470 : 1 : 0\cdot9954$.

$\alpha = 89°33\cdot2$; $\beta = 98°4\cdot7$; $\gamma = 92°36\cdot5$.

Fig. 1.



Formen: a (100) c (001) m (110) n (1$\bar{1}$0) p ($\bar{1}\bar{1}$1) letztere einseitig.

Spaltbarkeit: q (1$\bar{1}$1) vollkommen.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
am	100·110	—	61°41′
an	100·1$\bar{1}$0	—	65°49′
$m\bar{n}$	110·$\bar{1}$10	52°30′	52°30′
ac	100·001	—	81°56′
mc	110·001	86°29′	86°35′
cp	001·$\bar{1}\bar{1}$1	50°8′	50°25′
$p\bar{m}$	$\bar{1}\bar{1}$1·$\bar{1}\bar{1}$0	43°17′	43°20′
nq	1$\bar{1}$0·1$\bar{1}$1	41°5′	40°51′
qc	1$\bar{1}$1·001	45°14	45°43′
cn	001·1$\bar{1}$0	—	86°18′
$\bar{a}p$	$\bar{1}$00·$\bar{1}\bar{1}$1	—	74°26′

Optische Orientirung: auf q(1$\bar{1}$1) eine optische Axe mit sehr starker Axendispersion gegen die Ecke qac austretend, mit ρ gegen c. v gegen a.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

I. 0·4936 Grm. Substanz gaben 0·8628 Grm. Kohlensäure und 0·1251 Grm. Wasser.

II. 0·4166 Grm. Substanz gaben 0·7229 Grm. Kohlensäure und 0·1038 Grm. Wasser.

III. 0·4690 Grm. Substanz gaben 24·0 Cc. Stickstoff bei 22·5° C. und 756·8 Mm.

IV. 0·4016 Grm. Substanz gaben 19·9 Cc. Stickstoff bei 20·5° C. und 751·4 Mm.

V. 0·5917 Grm. Substanz gaben 0·5290 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0·6012 Grm. Substanz gaben 0·5423 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV	V	VI
C.....	47·67	47·34	—	—	—	—
H.....	2·81	2·76	—	—	—	—
N.....	—	—	5·74	5·59	—	—
S.....	—	—	—	—	12·29	12·44

Diese Zahlen stimmen mit jenen, welche für eine Monosulfosäure berechnet sind, vollkommen überein

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{10}H_6(SHO_3)NO_2$
C.....	47·50	47·43
H.....	2·78	2·76
N.....	5·66	5·53
S.....	12·43	12·35

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben Daten, die zeigen, dass die α Monosulfocinchoninsäure mit einem Molekül Wasser krystallisirt:

I. 0·5290 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0354 Grm. Wasser.

II. 0·6352 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0435 Grm. Wasser.

III. 0·3928 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0265 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$C_{10}H_6(SHO_3)NO_2+H_2O$ verlangt
H_2O.....	6·69	6·84	6·75	6·64

Eine Anzahl von Salzen, die wir aus der Säure dargestellt haben, zeigen, dass dieselbe zweibasisch ist und bestätigen so die angegebene Formel. Saure Salze konnten wir nicht erhalten.

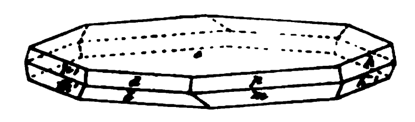
Kalisalz. Dasselbe wird durch genaues Absättigen einer Säurelösung mit Ätzkali nach dem Abdampfen des Lösungsmittels in Form von feinen seideglänzenden Nadeln erhalten, die,

einmal abgeschieden, nur sehr schwer in Wasser löslich sind. Das Salz enthält 2 Kalium.

Ammonsalz. Das durch Auflösen der reinen Säure in verdünntem Ammoniak dargestellte Salz scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Wassers unter der Luftpumpe in grossen, farblosen, stark glänzenden Krystalltafeln ab, welche in Wasser ausserordentlich leicht, in Alkohol hingegen schwierig löslich sind.

Herr Dr. Březina theilt uns über die krystallographischen Verhältnisse dieser Verbindung Folgendes mit:

Fig. 2.



Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1{\cdot}19 : 1 : 3{\cdot}53$; $\beta = 95°\,14'$.

Formen: $c\,(001)$ $m\,(110)$ $d\,(101)$ $e\,(104)$ $h\,(011)$ $p\,(111)$.

Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
cd	001·101	—	66°41′5″
ce	001·$\bar{1}$04	38°18′	37°31′
ch	001·011	74°8′	74°6′
hh′	011·01$\bar{1}$	—	31°44
mm′	110·$\bar{1}$10	—	80°8′
mc	110·001	86°38′	86°54′
cp	001·111	74°32′	74°38′
pm	111·110	12°6′	12°13′
md	110·101	52°17′	52°10′

Optische Orientirung: Wegen vielfacher Zusammenwachsung der Krystalle nicht ermittelbar.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches bei 100 entweicht. Es wurde für die Analysen bei 100° getrocknet, und gab folgende Zahlen:

I. 0·4171 Grm. Substanz gaben 0·6435 Grm. Kohlensäure und 0·1753 Grm. Wasser.

II. 0·2533 Grm. Substanz gaben 0·2056 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2936 Grm. Substanz gaben 38·1 Cc. Stickstoff bei 19° C. und 746·9 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	Berechnet für $C_{10}H_5(NH_4)SNO_5$
C	42·08	—	—	41·81
H	4·67	—	—	4·53
S	—	11·17	—	11·15
N	—	—	14·65	14·63

Die Wasserbestimmungen zeigen, dass das Ammonsalz mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt.

I. 0·6707 Grm. Substanz verloren bei 100° C. 0·0776 Grm. Wasser.
II. 0·6241 „ „ „ „ „ „ 0·1775 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	Berechnet auf $C_{10}H_5(NH_4)_2NSO_5+2H_2O$
H_2O	11·15	10·93	11·15

Kalksalz. Wird eine verdünnte kalte Lösung des eben beschriebenen Ammonsalzes mit einer Lösung von Chlorcalcium versetzt, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Salz in kleinen, schwach glänzenden, zu Drüsen vereinigten Krystallnadeln aus, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Verbindung ist, einmal krystallisirt, nur sehr schwierig in Wasser löslich. Auch durch Absättigen einer Lösung der Säure mit kohlensaurem Kalk wird das Salz beim Abdampfen in derselben Form gewonnen. Es enthält Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 150° theilweise, vollständig aber erst bei 240° C. entweicht. Die analytischen Bestimmungen der bei 240°—260° C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·3998 Grm. Substanz gaben 0·0752 Grm. Kalk.

II. 0·3122 Grm. Substanz gaben 0·2398 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CaNSO_5$
Ca.....	13·42	—	13·75
S	—	10·75	11·00

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben:

I. 0·4639 Grm. Substanz verloren bei 240°—260° C. 0·0615 Grm. Wasser.

II. 0·3697 Grm. Substanz verloren bei 240°—260° C. 0·0498 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

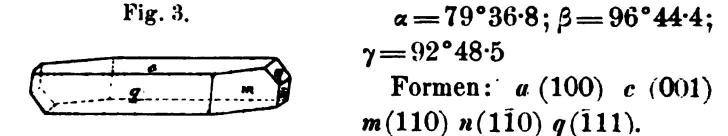
	I	II	$C_{10}H_0CaNSO_5+2^1/_2H_2O$
H_2O.....	13·26	13.47	13·39

Das **Barytsalz** wurde in derselben Weise gewonnen, wie das Kalksalz. Es scheidet sich beim Stehen aus der Lösung in harten, weissen, glänzenden Krystallkörnern aus, die, wenn die Lösung sehr verdünnt war, und das Verdunsten des Wassers langsam vor sich geht, eine beträchtliche Grösse erreichen; ihre krystallographische Bestimmung, welche Dr. Březina ausführte, ergab folgende Daten:

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a : b : c = 3·6890 : 1 : 1·2303$.

Fig. 3.



$\alpha = 79°36·8$; $\beta = 96°44·4$; $\gamma = 92°48·5$

Formen: a (100) c (001) m(110) n(1$\bar{1}$0) q($\bar{1}$11).



Winkel:

	Flächen	Rechnung	Messung
am	100·110	—	73°29′
an	100·1$\bar{1}$0	—	76°40′
m$\bar{n}$	110·$\bar{1}$10	29°5′	29°47′
ac	100·001	83°40′	83°52′
mc	110·001	—	98°4′
nc	1$\bar{1}$0·001	—	78°29′
cq	001·$\bar{1}$11	—	58°28′
q$\bar{n}$	$\bar{1}$11·$\bar{1}$10	43°3′	43°8′

Optische Orientirung: Positive stumpfe Bisectrix nahe senkrecht zu *c* (001); Axenebene durch die Kante (100).(0$\bar{1}$0) gelegt, bildet mit Kante *a c* auf *c* einen Winkel von 54°, mit *c n* von 48°.

Auch dieses Salz ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich. Es enthält drei Moleküle Krystallwasser, von welchen zwei bei 150° C. entweichen, das dritte aber erst bei sehr hoher Temperatur abgegeben wird.

Die Analysen der bei 260—280° C. getrockneten Verbindung ergaben:

I. 0·2620 Grm. Substanz gaben 0·1567 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·2991 Grm. Substanz gaben 0·1786 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5BaNSO_5$
Ba.....	35·19	—	35·33
S	—	8·20	8·25

Die Wasserbestimmung lieferte:

0·5282 Grm. Substanz verloren bei 260—280° C. 0·0610 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_5BaNSO_5+3H_2O$
H_2O......	11·55	11·22

Kupfersalz. Man erhält eine Kupferverbindung der α Sulfocinchoninsäure, wie wir erwähnten, durch Zugabe von essigsaurem Kupferoxyd zu einer concentrirten Lösung der Säure. Der ausfallende grüne, krystallinische Niederschlag ist jedoch nie von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da er eine Doppelverbindung des Kupfersalzes mit essigsaurem Kupfer zu sein scheint. Lässt man aber eine Lösung des Ammonsalzes, welche mit Kupferacetat versetzt ist, bei mässiger Temperatur stehen, dann scheiden sich mikroskopische, zu harten Krusten verwachsene Kryställchen des neutralen Kupfersalzes ab, die eine meergrüne Farbe besitzen. Das Salz ist auch, einmal abgeschieden, in Wasser kaum löslich und lässt sich daher gut waschen.

Die Analyse dieser bei 150°—160° C. getrockneten Krystallwasserhältigen Verbindung ergaben folgende Zahlen:

I. 0·3587 Grm. Substanz gaben 0·0907 Grm. Kupferoxyd.
II. 0·4093 „ „ „ 0·2937 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CuNSO_5$
Cu.....	20·18	—	20·06
S......	—	9·87	10·19

Die Wasserbestimmungen stimmen auf die Formel des Salzes mit einem Molekül Wasser.

I. 0·3792 Grm. Substanz verloren bei 150°—160° 0·0205 Grm. Wasser.
II. 0·4471 Grm. Substanz verloren bei 150°—160° 0·0236 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5CuNSO_5+H_2O$
H_2O.....	5·41	5·28	5·41

Bleisalz. Diese Verbindung scheidet sich in langen, feinen, seideglänzenden, zu kugeligen Massen vereinigten Nadeln ab, wenn man eine sehr verdünnte Lösung der Säure mit Bleizucker versetzt und einige Tage stehen lässt. In Wasser ist es kaum löslich. Eine Bleibestimmung des bei 200° C. getrockneten Salzes ergab:

0·2974 Grm. Substanz gaben 0·1962 Grm. schwefelsaures Blei.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_5PbNSO_5$
Pb.....	45·06	45·08

Das Bleisalz verliert bis auf 140° erhitzt, kein Wasser, von da an jedoch wird dieses allmälig abgegeben und ist erst bei 190° vollständig entfernt. Der Wassergehalt stimmt auf ein Molekül.

0·3147 Grm. Substanz verloren bei 200° 0·0122 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_5PbNSO_5+H_2O$
H_2O	3·56	3·78

Die Sulfocinchoninsäure zeigt in ihren Reactionen in so weit Übereinstimmung mit den Sulfosäuren der aromatischem Verbindungen, als sie die SHO_3-Gruppe durch OH bei der

Einwirkung von Ätzkali

ersetzen lässt. Es gelingt dieser Austausch dadurch, dass das Kalisalz der Säure mit concentrirtem alkoholischen Kali auf 200° erhitzt wird, oder aber auch durch Schmelzen mit dieser Base, welche Operation mit grosser Vorsicht durchgeführt werden muss, um einerseits tiefgehende Zersetzungen hintanzuhalten, anderseits gute Ausbeuten zu erzielen. Man verfährt zweckmässig, indem man 40 Grm. der Sulfosäure in die genau gewogene fünffache Menge (200 Grm.) Ätzkali, welche in beiläufig 750 Cc. Wasser gelöst sind, einträgt und rasch in einer Silberschale eindampft. Sobald das eigentliche Schmelzen beginnt, nimmt die Masse eine citronengelbe Farbe an, die bei weiterem Erbitzen in Chromgelb übergeht. Man setzt die Einwirkung so lange fort, bis eine herausgenommene Probe der Schmelze sich in Wasser leicht und vollständig löst und bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure lebhaft schwefelige Säure entwickelt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird rasch abgekühlt, die Schmelze in circa $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst und mit der zur Sättigung des Kalis entsprechenden, genau abgewogenen Menge Schwefelsäure, welche mit dem sechsfachen Gewichte Wasser verdünnt wurde, versetzt. Die Lösung ist nach dem Säurezusatz dunkel weingelb gefärbt und scheidet schon in der Wärme kleine glitzernde, röthlich gefärbte Krystalle ab, welche sich nach dem Abkühlen als sandiges Pulver zu Boden setzen. Nach ungefähr sechs bis acht Stunden sammelt man die Ausscheidung auf einem Filter und wäscht sie mit Wasser.

Die kleine Quantität der in Lösung gebliebenen Säure kann durch Abdampfen des Filtrates zur Trockne und Ausziehen mit siedendem Alkohol gewonnen werden.

Die auf diese Art abgeschiedene Oxycinchoninsäure wird zunächst aus siedendem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt. Man erhält sie dann in strohgelben, kleinen Prismen.

Diese Oxysäure ist schwierig zu reinigen, alle Versuche, die darauf abzielten, sie farblos zu erhalten, lieferten immer ein in seiner Farbe der Pikrinsäure ähnliches Product, so dass wir annehmen müssen, die Verbindung sei gelb gefärbt.

Die Reindarstellung, welche weder durch oftmaliges Entfärben mit Kohle, noch durch Behandlung mit Blei gelang, kann man am besten durch das basische Barytsalz bewerkstelligen. Zu diesem Ende wird die zweite Rohkrystallisation in Wasser suspendirt und in der Hitze durch Hinzugeben von kohlensaurem Baryt (das neutrale Barytsalz ist in Wasser leicht löslich) in Lösung gebracht. Nach dem Filtriren von dem Carbonat wird die stark verdünnte abgekühlte Lösung mit Barytwasser versetzt. Nun fällt entweder gleich, oder bei einigem Stehen ein in feinen Nadeln krystallisirender Niederschlag (I) des basischen Salzes, welches nach dem Trennen von der Lösung (II) und Waschen in Wasser vertheilt und mit so viel Schwefelsäure in der Hitze versetzt wird als zur Abscheidung des Baryts nothwendig ist. Das Filtrat vom schwefelsauren Baryt scheidet meist, ohne eingedampft werden zu müssen, nach einiger Zeit lichtgelb gefärbte, anscheinend monokline kleine Prismen ab, die dann mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Das Filtrat II liefert auch noch, nach dem Entfernen des Baryums und Abdampfen eine gewissen Quantität der Säure, welche aber bedeutend weniger rein ist.

So dargestellt und gereinigt, bildet die α Oxycinchoninsäure ein lichtgelb gefärbtes Krystallpulver, das aus mikroskopischen glänzenden Prismen besteht, und welches sehr schwer in siedendem Wasser, Benzol etc. löslich ist. Etwas leichter vermag sie heisser Alkohol, Amylalkohol oder Eisessig in Lösung zu bringen. Beim Erhitzen für sich sublimirt zuerst ein kleiner Theil der Säure in gelben Nadeln, dann schmilzt der Rest. Ihr Schmelzpunkt, welcher im geschlossenen Röhrchen bestimmt wurde, liegt bei 254° bis 256° C. (uncorr.)

Die wässrige Lösung der Säure wird durch salpetersaures Silber gelb krystallinisch gefällt. Bleizucker bringt keinen Niederschlag hervor, wohl aber Bleiessig einen solchen, der im Überschusse des Reagens löslich ist. Eisenchlorid färbt eine verdünnte Lösung grün, welche Färbung auf Zusatz von kohlensaurem Natron in Schwärzlichgrün übergeht. Eisenvitriol verändert die Lösung nicht. Essigsaures Kupfer fällt aus der Lösung der Säure gelbgrüne Flocken.

Diese Säure verbindet sich, sowie die Cinchoninsäure, sowohl mit Basen als auch mit Säuren. Letztere Verbindungen sind jedoch ausserordentlich leicht zersetzlich. Sie enthält Krystallwasser, welches nur schwer bei 100°, vollkommen aber bei 105° C. entweicht. Die Analysen der bei dieser Temperatur getrockneten Verbindung ergaben folgende Zahlen:

I. 0·2854 Grm. Substanz gaben 0·6654 Grm. Kohlensäure und 0·0908 Grm. Wasser.

II. 0·3021 Grm. Substanz gaben 0·7017 Grm. Kohlensäure und 0·1024 Grm. Wasser.

III. 0·3219 Grm. Substanz gaben 21·8° Cc. Stickstoff bei 18·7° C. und 751·96 Mm.

IV. 0·2916 Grm. Substanz gaben 19·4 Cc. Stickstoff bei 20° C. und 754 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C.....	63·59	63·36	—	—
H.....	3·53	3·77	—	—
N.....	—	—	7·71	7·56

α Oxycinchoninsäure verlangt:

	Gefunden im Mittel	$C_{10}H_7NO_3$
C......	63·47	63·48
H	3·65	3·70
N	7·63	7·40

Die lufttrockene Substanz enthält, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, ein Molekül Wasser.

I. 0·3139 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0285 Grm. Wasser.
II. 0·3309 „ „ „ „ 105° 0·0288 „ „
III. 0·4201 „ „ „ „ 105° 0·0367 „ „

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{10}NH_7O_3+HO_2$
H_2O	9·07	8·70	8·74	8·69

Die Überführung der α Sulfocinchoninsäure in die entsprechende Oxysäure verläuft sehr glatt. Zu Folge der nahezu quantitativen Ausbeute lässt sich der Vorgang wohl durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6(SHO_3)NO_2}_{\alpha\ \text{Sulfocinchoninsäure}} + 2KOH = \underbrace{C_{10}H_6(OH)NO_2}_{\alpha\ \text{Oxycinchoninsäure}} + K_2SO_3 + H_2O$$

ausdrücken.

Die Salze dieser Säure, namentlich die neutralen, sind leicht zersetzlich, färben sich an der Luft dunkel, krystallisiren schlecht und werden selbst durch die geringsten Spuren von Eisen grünlich gefärbt. Zur Controle der angegebenen Formel haben wir dargestellt ein:

Neutrales Barytsalz. Es ist in Wasser leicht löslich und kann dem zufolge dargestellt werden, wenn die in Wasser suspendirte Säure in der Siedhitze mit kohlensaurem Baryt versetzt wird. Unter lebhafter Gasentwicklung tritt die Bildung des Salzes ein.

Die lichtgelbe Lösung wird beim Eindampfen immer dunkler und scheidet, sobald sie auf ein sehr kleines Volum gebracht wird, das Salz in krümmlichen Aggregaten aus, die selbst unter dem Mikroskope nur undeutlich krystallinische Structur zeigen. Das Salz ist in reinem Zustande von lichtgelber Farbe, wegen seiner Luftempfindlichkeit aber meist graugelb.

Eine Baryumbestimmung des zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes ergab:

0·3473 Grm. Substanz geben 0·1596 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_6baNO_3$
Ba	27·01	26·70

Basisches Barytsalz. Dieses Salz wird in fast weiss gefärbten verfilzten Nädelchen, die schwach seideglänzend sind und meist einen Stich ins Gelbliche besitzen, erhalten, wenn man eine frisch bereitete Lösung des neutralen Baryumsalzes mit einer Ätzbarytlösung versetzt. Je nach der Concentration fällt die Verbindung entweder gleich, oder erst nach einiger Zeit aus. Es enthält Krystallwasser, welches bei 130° entweicht.

I. 0·2801 Grm. Substanz gaben 0·2012 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0·3015 Grm. Substanz gaben 0·2145 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_5BaNO_3$
Ba......	42·24	41·83	42·15

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

I. 0·3145 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0344 Grm. Wasser.

II. 0·3371 Grm. Substanz verloren bei 130° C. 0·0368 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

I	II	$C_{10}H_5BaNO_3+H_2O$
10·94	10·91	10·00

Silbersalze. Eine Silberverbindung der α Oxycinchoninsäure kann man gewinnen, wenn man zu einer verdünnten kalten wässerigen Lösung der Säure salpetersaures Silber hinzufügt. Es fallen dann aus der Flüssigkeit lichtcitronengelb gefärbte Flocken heraus, die nach kurzer Zeit sich in mikroskopische Nadeln verwandeln. Die Verbindung ist fast unlöslich und auch unempfindlich gegen Licht. Sie enthält Krystallwasser und ist eine Doppelverbindung der Säure mit dem neutralen Silbersalz, wie die Bestimmungen zeigen.

I. 0·2907 Grm. Substanz gaben 0·0638 Grm. Silber.

II. 0·2971 „ „ „ 0·0634 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$C_{10}H_6AgNO_3+C_{10}H_7NO_3$
Ag......	21·95	21·34	22·26

Die lufttrockene Verbindung enthält ein Molekül Wasser. 0·3011 Grm. Substanz verloren bei 105° C. 0·0104 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_6AgNO_3+C_{10}H_7NO_3+H_2O$
H_2O......	3·45	3·58

Eine zweite Silberverbindung lässt sich durch Fällen einer Lösung des Barytsalzes mit Silbernitrat darstellen. Das Salz besteht aus kleinen Nadeln, ist anfänglich gelblichweiss gefärbt, bräunt sich jedoch bei längerem Stehen. Eine Silberbestimmung der im Kohlensäurestrom bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

0·5164 Grm. Substanz gaben 0·1838 Grm. Silber.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_6AgNO_3$
Ag......	35·59	36·48

Die Oxysäure verbindet sich auch mit Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure etc., ebenso auch mit Platinchlorid. Doch sind die resultirenden Verbindungen leicht zersetzlich und werden selbst durch Wasser in ihre Componenten zerlegt.

Verbindung mit Salzsäure. Wird in kleinen, orangegelb gefärbten, stark glänzenden Nadeln erhalten, wenn eine Lösung der Säure in Salzsäure verdunstet wird. Die Salzsäure lässt sich durch Waschen mit Wasser vollkommen entfernen. Diese Verbindung kann auch in Krystallen von beträchtlicher Grösse erhalten werden, wenn man die ziemlich concentrirte Lösung derselben längere Zeit bei einer um 40° C. liegenden Temperatur stehen lässt.

Fig. 4.

Die krystallographischen, von Dr. Březina vorgenommenen Bestimmungen ergaben:

Krystallform: Monoklin.

Elemente: $a:b = 2·817:1$; $\beta = 107°4'$.

Formen: a (100) c (001) m (110).

Winkel:

		Rechnung	Messung
am	100·110	—	69°37′
mm′	110·$\bar{1}$10	40°45′	40°45′
ac	100·001	—	72°56′
cm	001·110	84° 8′	83°55′

Optische Orientirung wegen skelettartigen Baues nicht bestimmbar.

Die Salzsäureverbindung verliert theilweise die Salzsäure, wenn man sie erhitzt. Zur Chlorbestimmung musste daher die von der Lauge vollkommen befreite und an der Luft getrocknete Substanz verwendet werden. Sie ergab:

0·2957 Grm. Substanz gaben 0·1765 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{10}H_7NO_3+HCl+H_2O$
Cl	14·74	14·46

Salzsaure Platindoppelverbindung. Durch Eintragen einer concentrirten Lösung von Platinchlorid in eine Lösung der Oxysäure in Salzsäure und Eindampfen über Schwefelsäure scheidet sich nach einiger Zeit ein hellgelbes, in asbestähnlichen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz ab, welches mittelst einer porösen Thonplatte von der anhaftenden Lauge befreit wird, da ein Waschen oder Umkrystallisiren dieser Verbindung wegen ihrer Zersetzlichkeit unthunlich ist. Durch Wasser, ja selbst durch Salzsäure wird die Verbindung zerlegt. Sie enthält Krystallwasser, welches leicht entweicht.

Die Bestimmungen lieferten:

I. 0·4615 Grm. Substanz gaben 0·1161 Grm. Platin.
II. 0·2906 „ „ „ 0·3175 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_{10}H_7NO_3+HCl)_2+PtCl_4$
Pt	25·16	—	25·03
Cl	—	27·01	27·01

Die Wasserbestimmung lieferte:

I. 0·4872 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0257 Grm. Wasser.
II. 0·3119 „ „ „ „ „ 0·0164 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_{10}H_7NO_3+HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O	5·28	5·25	4·36

Die α Oxycinchoninsäure wird als solche auch durch den

Zerfall bei höherer Temperatur

charakterisirt. Erhitzt man dieselbe in einer Retorte, so verflüchtigt sich ein kleiner Theil der Säure, der weit grössere schmilzt, geräth endlich in lebhaftes Schäumen und es destillirt ein gelb gefärbtes Öl, welches im Halse der Retorte erstarrt. Das einzige neben diesem entstehende Product ist Kohlensäure, wenn man von den minimalen Quantitäten des in der Retorte verbleibenden kohligen Rückstandes, der sich bei allen derartigen Operationen bildet, absieht. Die Reinigung des Reactionsproductes führt man, da es noch Oxysäure enthält, durch Wiederholung (5—6mal) der Destillation aus. Schliesslich erhält man ein bis zum letzten Tropfen farblos übergehendes Öl, welches, auf Uhrgläsern aufgefangen, krystallinisch erstarrt. Zum Überfluss haben wir das Product noch aus verdünntem Alkohol, in dem es namentlich in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich der neue Körper in schönen, langen, anscheinend prismatischen Nadeln aus, welche einen starken Glasglanz besitzen. Die Verbindung, die, wie zu erwarten, ein Oxychinolin, das sich im Sinne der Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_7NO_3}_{\alpha\ \text{Oxycinchoninsäure}} = CO_2+\underbrace{C_9H_7NO}_{\text{Oxychinolin}} \quad \text{bildet}$$

und für welches wir den Namen α Chinophenol vorschlagen, besitzt in der Kälte einen schwachen, safranähnlichen Geruch, der in der Wärme stärker hervortritt, bei hoher Temperatur aber entschieden phenolartig wird. Der Geschmack ist bitter, hinterher brennend. Die Substanz schmilzt schon unter 100° und sublimirt

in schönen glänzenden, farblosen Nadeln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz (im geschlossenen Röhrchen bestimmt) liegt bei 69—70° C. (uncorr.). Das Chinophenol löst sich nur schwierig im Wasser, beim Kochen ist es mit dem Dampfe desselben theilweise flüchtig.

Das beste Lösungsmittel für dasselbe ist Alkohol, es wird aber auch von Benzol, Äther, Chloroform etc. aufgenommen.

Die wässerige Lösung ist neutral, bringt in Bleizucker und Bleiessig eine Trübung hervor. Salpetersaures Silber fällt die Lösung des Chinophenols flockig weiss, der Niederschlag löst sich beim Erwärmen wieder auf. Setzt man zu dieser einen Tropfen Ammoniak zu und kocht, so tritt Abscheidung von Silber ein. Essigsaures Kupfer bringt einen grünen flockigen Niederschlag hervor, der beim Erwärmen wieder in Lösung geht. Besonders empfindlich ist die Reaction gegen Eisenchlorid und Eisenvitriol. Ersteres färbt die Lösung intensiv grün (wie Brenzcatechin), auf Zusatz von kohlensaurem Natron aber geht die grüne Farbe in eine braungelbe über. Eisenvitriollösung ruft eine röthliche Färbung hervor, später tritt Abscheidung eines schwarzen Niederschlages ein.

I. 0·3049 Grm. Substanz gaben 0·8358 Grm. Kohlensäure und 0·1372 „ Wasser.

II. 0·2999 „ Substanz gaben 0·8186 Grm. Kohlensäure und 0·1281 „ Wasser.

III. 0·3422 „ Substanz gaben 31·4 CC. Stickstoff bei 20·9° C. und 733·8 Mm.

IV. 0·3269 Grm. Substanz gaben 28·1 CC. Stickstoff bei 23·9° C. und 749·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	III	IV
C......	74·76	74·43	—	—
H......	4·99	4·74	—	—
N......	—	—	10·08	9·50

Diese Percentgehalte stimmen mit denen für die Formel C_9H_7NO berechneten vollkommen überein.

	Gefunden im Mittel	C_9H_7NO
C......	74·58	74·48
H......	4·86	4·82
N......	9·79	9·65

Die Richtigkeit der Moleculargrösse konnten wir auch, da der Siedepunkt dieses Phenols bei 748 Mm. Barometerstand zwischen 257—260 gefunden wurde, durch eine Dampfdichte-Bestimmung, welche wir im Bleibade nach der Methode von V. Meyer ausgeführt haben, controliren.

0·0431 Grm. Substanz verdrängten 7·35 CC. Luft bei 21·8°C. und 756·5 Mm.

Daraus berechnet sich die Dampfdichte

		Theoretisch für C_9H_7NO
D......	5·05	5·04

Das α Chinophenol verbindet sich leicht mit Säuren, vermag aber auch mit Metallen Verbindungen zu erzeugen, doch besitzen diese Körper nicht solche Eigenschaften, die zu einer weiteren Untersuchung einladen. Wir haben uns mit der Analyse der ersteren begnügt.

Salzsäure-Verbindung. Dieselbe scheidet sich in faserigen, verfilzten, glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, wenn eine Lösung des Phenols in Salzsäure verdunstet wird. Es ist sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0·1842 Grm. Substanz gaben 0·1520 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_9H_7NO+HCl$
Cl......	20·41	19·56

Platindoppelverbindung. Wird die wässerige Lösung des salzsauren α Chinophenols mit Platinchlorid versetzt, so erfüllt sich die Flüssigkeit mit hellgelb gefärbten, verfilzten, seideglänzenden feinen Nadeln, die nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, in derselben Form wieder erhalten werden. Sie ist in

Wasser oder verdünnter Salzsäure in der Kälte kaum, in der Hitze leicht löslich. Ihr Krystallwasser verliert sie schon bei 100°.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·3998 Grm. Substanz gaben 0·1116 Grm. Platin.
II. 0·2815 „ „ „ 0·3487 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_9H_7NO+HCl)_2+PtCl_4$
Pt......	27·96	—	28·10
Cl......	—	30·62	30·32

Die lufttrockene Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0·4208 Grm. Substanz verloren bei 105° 0·0215 Grm. Wasser.
II. 0·3122 „ „ „ „ „ 0·0156 „ „

In 100 Theilen:

	I	II	$(C_9H_7NO+HCl)_2+PtCl_4+2H_2O$
H_2O......	5·11	5·00	4·87

Der Schwefelsäurerest kann bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Cinchoninsäure entweder in den Pyridin- oder in den Benzolkern eingetreten sein; die Frage, in welchen von beiden Kernen die Substitution stattgefunden hat, haben wir durch die

Oxydation der α Oxicinchoninsäure

mittelst übermangansauren Kali's entschieden. Falls der Ersatz des Wasserstoff im Pyridinkern stattgefunden hat, war eine Oxypyridintricarbonsäure zu erwarten, im anderen Falle war die als Oxycinchomeronsäure beschriebene Pyridintricarbonsäure zu gewärtigen.

Der Versuch ergab Oxycinchomeronsäure, für die, seit sie als Pyridintricarbonsäure[1] erkannt wurde, der Name wohl nicht recht passend ist, daher wir die Benennung Carbocinchomeronsäure vorschlagen.

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

10 Grm. der trockenen α Oxycinchoninsäure wurden in verdünnter Kalilauge neutralisirt und auf ungefähr $1\frac{1}{2}$ Liter verdünnt.

---

[1] Weidel und Schmitt, Skraup, Hogewerff & Van Dorp.

Während die Lösung im Sieden ist, trägt man so lange partienweise übermangansaures Kali (der Gehalt der Chameleonlösung war vorher ermittelt worden) ein, bis dasselbe nicht mehr zersetzt wird. Der Verbrauch an diesem war im vorliegenden Falle 46·1 Grm. Die Theorie würde 44·5 Grm. verlangen, während für die Entstehung von $C_8H_5NO_7$ 50·1 Grm. Kaliumpermanganat erforderlich gewesen wären.[1]

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Braunstein haben wir genau mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und auf ein kleines Volum gebracht, hierauf die Säure mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag gab nach dem Zerlegen ein Filtrat, das bei angemessener Concentration die Säure abschied, welche mit Eisenvitriol eine blutrothe Reaction gab, kurz in allen Eigenschaften mit der Carbocinchomeronsäure übereinstimmte.

Die Identität der vollkommen gereinigten Säure wurde auch durch die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt.

I. 0·2772 Grm. Substanz gaben 0·4623 Grm. Kohlensäure und 0·0648 „ Wasser.

II. 0·2880 „ Substanz gaben 17·4 CC. Stickstoff bei 17·4°C. und 754·8 Mm.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_8H_5NO_6$
C......	45·48	—	45·59
H......	2·62	—	2·36
N......	—	6·86	6·63

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

I. 0·3127 Grm. Substanz verloren bei 100 C. 0·0355 Grm. Wasser.
II. 0·3237 „ „ „ „ „ 0·0357 „ „

[1] Die Bildung einer Pyridintricarbonsäure aus Oxycinchomeronsäure müsste nach der Gleichung:

$$3C_{10}H_7NO_3 + 16KMnO_4 + 5H_2O = 16KHO + 16MnO_2 + 6CO_2 + 3C_8H_5NO_6$$

Oxycinchoninsäure — Pyridintricarbonsäure

erfolgen, während eine Oxypyridintricarbonsäure im Sinne des folgenden Schemas stattfinden müsste:

$$C_{10}H_7NO_3 + 6KMnO_4 + 2H_2O = 6KHO + 6MnO_2 + 2CO_2 + C_8H_5NO_7$$

Oxypyridintricarbonsäure.

In 100 Theilen:

	I	II	$C_8H_5NO_6+1\frac{1}{2}H_2O$
H_2O......	11·32	11·03	11·34

Aus dem Resultate des Oxydationsversuches lässt sich nun mit Bestimmtheit folgern, dass die α Sulfocinchoninsäure den Schwefelsäurerest, die α Oxycinchoninsäure und das α Chinophenol die Hydroxylgruppe im Benzolkern enthalten müssen.

Nach der Körner'schen Chinolinformel sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren zu erwarten, von welchen jede wieder sechs Monosulfosäuren, respective Oxysäuren geben müsste.

Von den also möglichen 42 Oxychinolincarbonsäuren sind jetzt zwei bekannt, und zwar die Oxycinchoninsäure Königs[1] und unsere α Oxycinchoninsäure, wahrscheinlich jedoch ist nach einer Mittheilung Kretschy's[2] auch die Kynurensäure als eine solche Säure zu betrachten.

Die Verschiedenheit der Oxy- und α Oxysäure geht aus Folgendem hervor:

		Oxycinchoninsäure	α Oxycinchoninsäure
Krystallform		Kurze sternförmige oder lange feine verfilzte farblose Nadeln	Kleine seidenglänzende lichtgelb gefärbte Prismen, welche ein Molekül Wasser enthalten.
Schmelzpunkt		279—280[3]	255—256
Verhalten gegen	Wasser	in siedendem Wasser schwierig löslich	In siedendem Wasser schwer löslich.
	essigsaures Kupfer	fällt ein grünlich weisses Kupfersalz, welches aus Wasser in hellgrünen Nädelchen krystallisirt	Fällt die Lösung der Säure in gelbgrünen Flocken.
	salpetersaures Silber	—	Bringt in der Lösung der Säure einen gelblich gefärbten krystallinischen Niederschlag hervor.
	Eisenchlorid	keine Farbenreaction	Erzeugt eine grüne Färbung, die auf Zusatz von kohlensaurem Natron ins Schwärzliche übergeht.

---

[1] Berl. Ber. 1879. 99.

[2] Berl. Ber. 1879. 1673.

[3] Eine kleine Probe von Oxycinchoninsäure nach der Vorschrift Königs dargestellt, besass den angegebenen Schmelzpunkt.

Von den sieben verschiedenen Oxychinolinen, welche unter Kohlensäureabspaltung aus den 42 Oxysäuren hervorgehen müssen, ist die von uns als α Chinophenol bezeichnete Substanz der erste Repräsentant.

Wird auf die Monosulfocinchoninsäure neuerdings Schwefelsäureanhydrid bei 240° einwirken gelassen, so erfolgt die Bildung einer Disulfosäure, wie aus der Untersuchung eines Barytsalzes derselben hervorgeht. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung einer solchen Disulfosäure nicht stattfindet, wenn man die mit Cinchoninsäure, Phosphorsäureanhydrid und Vitriolöl gefüllten Röhren gleich anfangs bei dieser Temperatur behandelt.

Vielmehr entsteht hierbei als Hauptproduct die von uns beschriebene α Monosulfocinchoninsäure, daneben bildet sich eine von dieser verschiedene, in Wasser leicht lösliche Säure von gleicher Zusammensetzung.

Die Bearbeitung dieser letzteren, sowie die der Disulfosäure und der vom Pyridin sich ableitenden Sulfosäuren behalten wir uns vor.

Fasst man die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cinchoninsäure bei 180° entsteht die α Monosulfocinchoninsäure.
2. Durch Auswechslung des Schwefelsäurerestes gegen die OH-Gruppe entsteht eine Oxycinchoninsäure.
3. Die Oxycinchoninsäure spaltet bei hoher Temperatur Kohlensäure ab und gibt ein Oxyproduct des Chinolins das α Chinophenol.
4. Der Eintritt der Sulfogruppe in die Cinchoninsäure erfolgt im Benzolkern, da die α Oxycinchoninsäure bei der Oxydation eine Pyridintricarbonsäure liefert.

„Messungen über das Mitschwingen für den Fall starker Dämpfung."

Von **Carl Laske** in Graz.

(Ausgeführt im k. k. physikalischen Institute der Universität.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1880.)

Anschliessend an die im LXXIX. Bande der Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Januar-Heft 1879) enthaltenen „Messungen über das Mitschwingen" von Herrn Professor v. Ettingshausen [1] habe ich es unternommen, die dort entwickelten Formeln für den Fall zu prüfen, dass der mitschwingende Magnet des Galvanometers eine aperiodische Bewegung hat, d. h. dass die Dämpfung im Verhältniss zur Richtkraft so gross ist, dass der Magnet aus seiner Ruhelage abgelenkt, sich derselben asymptotisch nähert.

Zu dem Zwecke stand mir ein Galvanometer zur Verfügung, bei welchem der Einfluss der dämpfenden Kraft der Luft bedeutend vergrössert werden konnte. An die nach unten verlängerte Drehungsaxe des Magnetes ist nämlich eine rechteckige Glimmerplatte geschraubt, deren Ebene vertical steht, und die in einem cylindrischen Messinggefässe, dem Luftkasten, schwingt. Dieser ist durch zwei halbkreisförmige Deckel verschliessbar, die in der Mitte eine kreisförmige Öffnung lassen, durch welche die Drehungsaxe hindurch geht. Durch zwei diametral gegenüberliegende

[1] Herr Professor v. Ettingshausen ersucht mich, hier zu bemerken, dass — wie er nachträglich erfuhr — Herr Professsor E. Mach im Jahre 1862 in zwei Abhandlungen („Zur Theorie der Pulswellenzeichner", Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch., Bd. XLVI, S. 157, und „Über die Gesetze des Mitschwingens", Sitzungsb., Bd. XLVII, S. 33) die das Mitschwingen betreffenden Fragen sehr allgemein behandelt hat. Auch ist daselbst (Bd. XLVII, S. 45) eine zur genaueren experimentellen Prüfung der Gesetze geeignete Methode in Vorschlag gebracht.

schmale Spalten in der Mantelfläche des Luftkastens können zwei rechteckige Platten, wir nennen sie Schieber, fast bis zur Berührung mit der Drehungsaxe der Glimmerplatte hineingeschoben werden. Die schwingende Glimmerplatte muss die Luft vor sich herschieben und dieselbe bei eingefügten Schiebern durch die kleine Öffnung nächst der Drehungsaxe hindurchdrängen. Daher ist die Dämpfung um so grösser, je weiter die Schieber eingeführt sind. Ausserdem können in den Multiplicatorrahmen, der aus 580 Windungen von 0·75 Mm. dicken, mit Seide übersponnenen Kupferdraht besteht, zwei dickwandige Kupferhülsen eingelegt werden, die den Magnet allseitig eng umschliessen.[1]

Es sei nun gestattet, den Versuch des Mitschwingens im Wesentlichen kurz in Erinnerung zu bringen. Der Bifilarinductor, eine mittelst Kupferdrähten bifilar aufgehängte Drahtrolle, deren Windungen in der Ruhelage der Ebene des magnetischen Meridians parallel sind, oscillirt um eine verticale Axe. Verbindet man die Aufhängedrähte einerseits leitend mit den Enden der Drahtrolle, andererseits mit einander, so inducirt die horizontale Componente des Erdmagnetismus in dem nun hergestellten Kreise abwechselnd entgegengesetzt gerichtete Ströme. Wird in den Kreis ein Galvanometer eingeschaltet, so wird die Magnetnadel desselben ebenfalls in Schwingen versetzt. Durch Abgleichen der Schwingungsdauern von Drahtrolle und Galvanometernadel kann ein starkes Mitschwingen erzielt werden.

In der erwähnten Abhandlung Herrn Professor v. Ettingshausen's ist folgende Formel aufgestellt:

$$(\mathrm{I})\ldots\ldots\cos\left(\frac{\pi\vartheta}{T'}-\varepsilon_1\right)=\frac{G^2}{8\sin\varepsilon_1}\left(1+\frac{2\frac{\lambda'}{T'}}{\frac{\lambda_1\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{T'\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}}}\right).$$

$$\left[\sin\varepsilon_2\cos\left(\frac{\pi\vartheta}{T'}-\varepsilon_2\right)-\frac{1}{3}\sin\varepsilon_3\cos\left(3\frac{\pi\vartheta}{T'}-\varepsilon_3\right)\right]$$

---

[1] Beschreibung und Zeichnung des Galvanometers sind in der „Centralzeitung für Optik und Mechanik“ Nr. 13 enthalten.

und als Näherungswerth:

$$\text{(Ia)} \ldots\ldots\ldots\ldots \frac{\pi \vartheta}{T'} = \varepsilon_1 - \frac{\pi}{2};$$

darin bedeutet ϑ den Zeitunterschied, um welchen der Bifilarinductor die Ruhelage früher passirt als die Galvanometernadel, G stellt die jeweilige Amplitude der Schwingungen des Bifilars dar, ferner ist T' die Schwingungsdauer und λ' das zugehörige natürliche logarithmische Decrement der Schwingungen des Bifilars, T die der Beobachtung zugängliche (bei möglichster Verringerung der Dämpfung) Schwingungsdauer der Galvanometernadel beim Decremente λ ihrer Schwingungen, λ_1 bedeutet das Decrement der Nadelschwingungen bei jener Dämpfung, bei der die Ermittelung des ϑ geschieht, und die Winkel ε_1, ε_2 und ε_3 sind gegeben durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\operatorname{tang} \varepsilon_1 &= \frac{2\pi}{T'} \cdot \frac{\dfrac{\lambda_1}{T} \dfrac{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}} - \dfrac{\lambda'}{T'}}{\dfrac{\pi^2+\lambda^2}{T^2} - 2 \dfrac{\lambda_1 \lambda'}{TT'} \dfrac{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}} - \dfrac{\pi^2}{T'^2}} \\
\operatorname{tang} \varepsilon_2 &= \frac{2\pi}{T'} \cdot \frac{\dfrac{\lambda_1}{T} \dfrac{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}} - 3 \dfrac{\lambda'}{T'}}{\dfrac{\pi^2+\lambda^2}{T^2} - 6 \dfrac{\lambda_1 \lambda'}{TT'} \dfrac{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}} - \dfrac{\pi^2}{T'^2}} \\
\operatorname{tang} \varepsilon_3 &= \frac{6\pi}{T} \cdot \frac{\dfrac{\lambda_1}{T} \dfrac{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}} - 3 \dfrac{\lambda'}{T'}}{\dfrac{\pi^2+\lambda^2}{T^2} - 6 \dfrac{\lambda_1 \lambda'}{TT'} \dfrac{\sqrt{\pi^2+\lambda^2}}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}} - 9 \dfrac{\pi^2}{T'^2}}
\end{aligned}\right\} \text{(II)}$$

Man bestimmt zunächst $\frac{\pi \vartheta}{T'}$ nach Gleichung (I a), setzt den gefundenen Werth in Gleichung (I) ein und erhält so einen genaueren Werth für $\frac{\pi \vartheta}{T'}$.

Bevor ich zur Mittheilung meiner Versuche schreite, sei noch Einiges über die Bestimmung des logarithmischen Decrementes im Falle der Aperiodicität vorausgeschickt. Der aperiodische Zustand eines gedämpften Magnetes tritt bekanntlich ein,

wenn das logarithmische Decrement unendlich gross wird. Wird die Dämpfung noch mehr vergrössert, so nimmt das Decrement imaginäre Werthe an. Setzt man in den Gleichungen (I) und (II) $\lambda_1 = \infty$, so wird der Bruch $\frac{\lambda_1}{\sqrt{\pi^2+\lambda_1^2}}$ gleich der Einheit, für ein imaginäres λ_1 wird jener Bruch grösser als 1, bleibt aber reell, so lange λ_1 grösser als πi ist.

Zur Bestimmung des λ_1 in obigen Formeln schlug ich folgendes Verfahren ein. Bedeuten a_1 und a_2 die Ausschläge der Galvanometernadel, hervorgerufen durch einen und denselben Inductionsstoss (durch Umlegen eines Erdinductors) bei den natürlichen logarithmischen Decrementen λ_1 und λ_2 und a_0 den Ausschlag der ungedämpften Magnetnadel, so herrscht zwischen diesen Grössen der Zusammenhang:

$$a_1 \, . \, e^{\frac{\lambda_1}{\pi} \operatorname{arctang} \frac{\pi}{\lambda_1}} = a_2 \, . \, e^{\frac{\lambda_2}{\pi} \operatorname{arctang} \frac{\pi}{\lambda_2}} = a_0 \, \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(III)}.$$

Kann λ_2 auf gewöhnliche Weise (durch Beobachten einer Reihe von Umkehrpunkten oder durch die Zurückwerfungsmethode) bestimmt werden, so lässt sich aus obiger Gleichung λ_1 rechnen. Setzt man:

$$\frac{\lambda_1}{\pi} \operatorname{arctang} \frac{\pi}{\lambda_1} = l \frac{a_0}{a_1} = b \text{ und } \frac{\pi}{\lambda_1} = x, \text{ so ist}$$

$$\operatorname{arctang} x = bx \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(IV)}.$$

Ist nun λ_1 imaginär, so setzt man

$$\frac{\pi}{\lambda_1} = ix, \text{ und Gleichung (IV) geht über in}$$

$$\operatorname{arctang}(ix) = b(ix) \ldots\ldots\ldots\ldots (\alpha).$$

Nun ist

$$\operatorname{arctang} x = \int \frac{dx.}{1+x^2};$$

setzt man ix für x, so ist

$$\operatorname{arctang}(ix) = i \int \frac{dx}{1-x^2} = \frac{i}{2} \, l \frac{1+x}{1-x}$$

und mit Rücksicht auf Gleichung (α)

$$l\frac{1+x}{1-x} = 2bx \ldots\ldots\ldots\ldots (V).$$

Der Werth von $\frac{a_0}{a_1}$ lässt erkennen, ob das logarithmische Decrement reell oder imaginär ist. Es ist nämlich für $\lambda_1 = \infty$ $b = 1$. Ist a_p der Ausschlag der Magnetnadel durch einen Momentanimpuls für $\lambda_1 = \infty$, so ist:

$$\frac{a_0}{a_p} = e;$$

ist $\frac{a_0}{a_1} > e$, so ist das Decrement imaginär und $b > 1$, während für $b < 1$ $\frac{a_0}{a_1} < e$ und das Decrement reell ist.

Die Dämpfung des Galvanometers reichte allein nicht hin, um den aperiodischen Zustand des Magnetes herbeizuführen, es musste daher noch ein Astasirungsmagnet angewendet werden; dadurch wurde zugleich die Schwingungsdauer der Nadel, die früher bedeutend kleiner war als die des Bifilarinductors, der Periode dieses sehr nahe gebracht. Da weiters wegen der angewandten grossen Dämpfung das Mitschwingen gering war, so verstärkte ich die Wirkung des Bifilars dadurch, dass ich zwei Magnete in dem inneren Raum der Windungen desselben fest aufstellte. Die Bestimmung der Schwingungsdauern und der Phasendifferenz geschah durch elektrische Registrirung. Den empfindlichsten Punkt meiner Messungen bildete die Bestimmung der Schwingungsdauer der Galvanometernadel. Um hierbei die Dämpfung möglichst klein zu machen, nahm ich die Kupferhülsen, sowie die Deckel des Luftkastens weg und zog die Schieber ganz heraus. Die Dämpfung war jedoch auch dann nicht unbeträchtlich, so dass die Nadel zur Erzielung genauerer Werthe für die Schwingungsdauer nicht lange genug schwang; ausserdem wurde die Bewegung der Magnetnadel schon durch unbedeutende Luftströmungen, denen die Glimmerplatte eine breite Fläche darbietet, unangenehm beeinflusst.

Die Bestimmung von T wurde daher am Anfang und am Schlusse jeder Messung gemacht, und aus den erhaltenen Werthen

das Mittel genommen; gleichzeitig wurde das zugehörige logarithmische Decrement λ ermittelt. Zur Bestimmung des Decrementes λ_1, bei welchem die Phasendifferenz beobachtet wird, wird der Multiplicator geschlossen und der Ausschlag a_2 (durch Umlegen eines Erdinductors), sowie das Decrement λ_2 ermittelt. Dann werden, nachdem man schon früher durch Decrementbestimmungen bei verschieden grosser Dämpfung sich orientirt hat, bei welcher Stellung der Schieber des Luftkastens beiläufig ein gewisser Ausschlag a_1 durch Umlegen des Erdinductors erzeugt wird, und bei welchem Ausschlage nahezu ein gewisses Decrement λ_1 herrscht, die Kupferhülsen um den Magnet gelegt, der Luftkasten durch die Deckel geschlossen und die Schieber bis zu einer gewünschten Stellung eingeführt; nun wird der Ausschlag a_1 bestimmt. Bei dieser Stellung der Schieber wird die Zeitdifferenz ϑ in bekannter Weise bestimmt. Jeder Versuch wurde zweimal gemacht, wobei ein vor dem Galvanometer eingeschalteter Quecksilbercommutator in Verwendung kam.

Es sollen nun die Daten einiger Messungen folgen.

Die Ablesungen am Bifilar geschahen an einer 1005 Mm., die am Galvanometer an einer 2794 Mm. vom Spiegel entfernten Scala.

Messung 1.

Vor der Messung	$T_{(360)}$ 14·018 Sec.	$T_{(o)}$ 14·016 Sec.
Nach der Messung	$_{(390)}$ 14·060	14·057
	$T'_{(930)}$ 13·717 Sec.	$T'_{(o)}$ 13·671 Sec.
	$_{(730)}$ ·704	·675
	$_{(600)}$ ·696	·677

Die in Klammern beigesetzten Zahlen bedeuten die Amplituden in Scalentheilen, auf welche sich die angegebenen Schwingungsdauern beziehen. Unter $T_{(o)}$ und $T'_{(o)}$ sind die berechneten Werthe der auf unendlich kleine Bogen reducirten Oscillationsdauern zu verstehen.

$$\lambda = 0 \cdot 16057 \qquad \lambda' = 0 \cdot 001869.$$

$$\lambda_2 = 0 \cdot 23448 \qquad a_2 = 389 \cdot 78 \qquad a_1 = 162 \cdot 49.$$

Mit Hilfe von Gleichung (III) ergibt sich daraus:

$$a_0 = 435 \cdot 84 \qquad \frac{a_0}{a_1} = 2 \cdot 682 < e.$$

Wir haben es also mit einem reellen Decremente zu thun. Weiters ist:

$$l\frac{a_0}{a_1} = b = 0\cdot98665$$

und dies liefert:

$$x = 0\cdot20257, \text{ daraus } \lambda_1 = 15\cdot508.$$

Der Werth der in Gleichung (I) vorkommenden Grösse G, welche gegeben ist durch $G = \frac{n}{2d}\left(1 - \frac{n^2}{3d^2} + \frac{n^4}{5d^4} - \frac{n^6}{7d^6}\right)$, worin n den halben mittleren Schwingungsbogen des Bifilars in Theilstrichen während der Beobachtung des ϑ und d den Abstand der Scala vom Spiegel bedeutet, rechnet sich mit $n = 365$

$$G = 0\cdot17418.$$

Die Beobachtung ergab folgende Werthe für die Zeitdifferenz der Durchgänge: 0·08, 0·10, 0·09, 0·10, 0·13, 0·14 Secunden, im Mittel 0·11 Secunden; das Bifilar passirte seine Ruhelage früher als die Nadel und die mittleren Schwingungsbogen waren hiebei beziehungsweise 730 und 152 Scalentheile. Berechnet man mit den Werthen $T'_{(730)} = 13\cdot703$ Sec. und $T_{(152)} = 14\cdot037$ Sec., sowie mit den angegebenen Werthen für λ, λ' und λ_1 die Gleichungen (II), so erhält man:

$$\text{tang } \varepsilon_1 = -42\cdot545, \quad \text{tang } \varepsilon_2 = -40\cdot445, \quad \text{tang } \varepsilon_3 = -0\cdot7231$$

oder

$$\varepsilon_1 = 91°346, \quad \varepsilon_2 = 91°416, \quad \varepsilon_3 = 144°128.$$

Genähert ist daher $\frac{\pi\vartheta}{T'} = 1°346$. Mit diesem Werthe für $\frac{\pi\vartheta}{T'}$, sowie mit dem angegebenen Werthe für G erhält man aus Gleichung (I):

$$\cos\left(\frac{\pi\vartheta}{T'} - \varepsilon_1\right) = +0\cdot000565, \quad \frac{\pi\vartheta}{T'} - \varepsilon_1 = -89°967$$

und daraus ergibt sich (genauer) $\frac{\pi\vartheta}{T'} = 1°379$, woraus

$$\vartheta = +0\cdot105 \text{ Sec.}$$

folgt. Das positive Zeichen bedeutet, dass die Durchgänge des

Bifilars durch seine Ruhelage früher geschehen als die der Galvanometernadel.

Messung 2.

Vor der Messung	$T_{(630)}$	14·060 Sec.	$T_{(o)}$	14·057 Sec.
Nach der Messung	$_{(620)}$	·084		·081
	$T'_{(910)}$	13·733 Sec.	$T'_{(o)}$	13·689 Sec.
	$_{(750)}$	·723		·693
	$_{(640)}$	·715		·694
	$_{(360)}$	·710		·693

$$\lambda = 0\cdot16637,\ \lambda' = 0\cdot002167.$$

$\frac{a_o}{a_1} = 2\cdot740 > e$; λ_1 ist also imaginär, und Gleichung (V) liefert mit $b = 1\cdot00803$, $x = 0\cdot15407$, woraus $\lambda_1 = 20\cdot390\, i$ folgt.

Die Registrirung der Durchgänge ergab die Zeitunterschiede: 0·09, 0·15, 0·14, 0·12, 0·10, 0·15, 0·14 Sec. im Mittel 0·13 Sec. Mit den zugehörigen Werthen $T'_{(670)} = 13\cdot716$ Sec. und $T_{(130)} = 14\cdot069$ Sec. ergibt sich

$$\varepsilon_1 = 91°399,\ \varepsilon_2 = 91°480,\ \varepsilon_3 = 143°689.$$

Genähert ist daher $\frac{\pi\vartheta}{T'} = 1°399$ und Gleichung (I) gibt (mit $G = 0\cdot16194$) $\frac{\pi\vartheta}{T'} = 1°428$ und $\vartheta = 0\cdot11$ Sec.

Messung 3.

Vor der Messung	$T_{(o)}$	14·015 Sec.	$T'_{(o)}$	13·673 Sec.
Nach der Messung		·053		·675
				·677

$$\lambda = 0\cdot15927,\ \lambda' = 0\cdot002231,\ \left(\frac{a_o}{a_1} = 2\cdot799 > e\right)\ \lambda_1 = 10\cdot889\, i.$$

Hierbei lieferte die Registrirung der Durchgänge durch die Ruhelagen folgende Zeitunterschiede: 0·12, 0·17, 0·16, 0·15, 0·14, 0·11, 0·09 Sec., im Mittel 0·13 Sec. Mit $T'_{(640)} = 13\cdot697$ Sec. und $T_{(125)} = 14\cdot034$ Sec. rechnet sich

$$\varepsilon_1 = 91°278,\ \varepsilon_2 = 91°359,\ \varepsilon_3 = 142°157;$$

es folgt genähert $\frac{\pi\vartheta}{T'} = 1°278$, Gleichung (I) gibt (mit $G = 0\cdot15395$) $\frac{\pi\vartheta}{T} = 1°305$, woraus $\vartheta = 0\cdot10$ Sec. folgt.

Beobachtungen für den Fall, wo die Schwingungsdauer des Bifilarinductors grösser, als die der Galvanometernadel, also ϑ negativ war, gaben in ähnlicher Weise mit der Rechnung nahe übereinstimmende Resultate. Durch hinreichendes Einführen der Schieber in den Luftkasten war es möglich, das Decrement λ_1 der Grenze πi ziemlich nahe zu rücken. Es wurden auch Messungen bei dieser stärksten Dämpfung angestellt, doch fielen dieselben nicht hinreichend sicher aus.

Es mag aus dem Mitgetheilten ersehen werden, dass auch für den Fall aperiodischer Bewegung der mitschwingenden Magnetnadel die aufgestellten Formeln der Beobachtung entsprechen; dabei ist auf die Unsicherheit in der Beobachtung von T und auf den Umstand aufmerksam zu machen, dass der Bifilarinductor wegen des in demselben befindlichen Magnetes nicht in einem homogenen Felde schwang, wie dies theoretisch vorausgesetzt wird.

Zum Schlusse spreche ich den Herren Professoren Director Boltzmann und v. Ettingshausen meinen Dank für die Unterstützung aus, welche mir dieselben zu Theil werden liessen.

XXV. SITZUNG VOM 18. NOVEMBER 1880.

Das w. M. Herr Prof. E. Hering übersendet eine Abhandlung: „Beiträge zur allgemeinen Nerven- und Muskelphysiologie" aus dem physiologischen Institute der Universität zu Prag, und zwar VI. Mittheilung: „Über rhythmische, durch chemische Reizung bedingte Contractionen quergestreifter Muskeln", von Herrn Dr. Wilh. Biedermann, Privatdocenten der Physiologie und erstem Assistenten am physiologischen Institute in Prag.

Herr Prof. Dr. P. Weselsky übersendet zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der technischen Hochschule in Wien, und zwar eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. R. Benedikt ausgeführte Untersuchung: „Über Resorcinfarbstoffe" und eine Untersuchung von Herrn Roman Scholz: „Über einige Platincyanverbindungen."

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. „Über Determinanten höheren Ranges", von Herrn Prof. Leop. Gegenbauer in Innsbruck.
2. „Die Brianchon'sche Pyramide", von Herrn Dr. Ed. Mahler in Wien.
3. „Über die Focalcurven des Quetelet", von Herrn Prof. C. Pelz in Graz.

Das w. M. Herr Prof. von Barth überreicht zwei von ihm ausgeführte Arbeiten:

I. „Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols."

II. „Notiz über Mononitropyrogallol."

Das w. M. Herr Director Dr. J. Hann überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: „Die Vertheilung des Regenfalls

über Österreich in der Periode vom 11. bis 15. August 1880 und deren Beziehungen zur Vertheilung des Luftdruckes."

Herr Dr. Ed. Mahler in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Das Erzeugniss zweier gewisser Systeme von Kegelschnitten, die mit einander projectivisch sind."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg: Mémoires. Tome XXXIV, Nr. 2. — Tome XXXV, Nr. 1 & 2. St. Pétersbourg 1879; 8°. — Tome XXXVI, Nr. 1 & 2. St. Pétersbourg; 8°.

— — Mémoires. Tome XXVII, Nrs. 2, 3 & 4. St. Pétersbourg, 1879; 4°.

Accademia Pontificia de' Nuovi Lincei: Atti. Anno XXXIII. Sessione II^a del 25. Gennaio, Sessione III^a del 15 Febbraio e Sessione IV^a del 21 Marzo 1880. Roma, 1880; 4°.

— R. de Lincei: Atti. Anno CCLXXVII 1879—80. Serie terza. Transunti. Fascicolo 7°. Giugno 1880. Volume IV. Roma, 1880; 4°.

Akademie, Kaiserlich Leopoldino - Carolinisch - Deutsche, der Naturforscher: Leopoldina. Heft 16, Nr. 19—20. Halle a. d. S., October 1880; 4°.

Akademie der Wissenschaften, k. b. zu München: Sitzungsberichte der mathematisch - physikalischen Classe. 1880. Heft 4. München; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift (nebst Anzeigen-Blatt). XVIII. Jahrgang, Nr. 32. Wien, 1880; 8°.

Association, the American medical: The Transactions. Vol. XXX. Philadelphia, 1879; 8°.

Bonn, Universität: Akademische Schriften pro 1879. 51 Stücke, 4° u. 8°.

Chemiker - Zeitung: Central - Organ. Jahrgang IV, Nr. 46. Cöthen, 1880; 4°.

Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences. Tome XCI. Nr. 18. Paris, 1880; 4°.

Gesellschaft, Deutsche chemische: Berichte. XIII. Jahrgang, Nr. 16. Berlin, 1880; 8°.

Gesellschaft, k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXIII. (N. F. XIII), Nr. 10. Wien, 1880; 4°.

— Deutsche, für Natur- und Völkerkunde Ostasiens: Mittheilungen. Juni und August 1880. Yokohama; 4°.

— österreichische, zur Förderung der chemischen Industrie: Berichte. II. Jahrgang. 1880. Nr. 2. Prag; 8°.

Hortus petropolitanus: Acta. Tomus VI. Fasciculus II. Petropoli, 1880; 8°.

Institut, national genevois: Bulletin. Tome XXIII. Genève, 1880; 8°.

Instituto y Observatorio de Marina de la ciudad de San Fernando: Almanaque náutico para 1882. Madrid, 1880; 8°.

— R. di studi superiori pratici e di perfezionamento in Firenze, Il Globo celeste arabico del secolo XI da F. Meucci. Firenze, 1878; 8°. — Sulla Teoria fisica dell' *Elettrotono nei Nervi* del Dott. A. Eccher. Firenze, 1877; 8°. — *Sulle forze elettromotorici* sviluppate dalle soluzioni saline del Dott. A. Accher. Firenze, 1878; 8°. — *Ricerche sulle Formole di Costituzione dei Composti ferrici.* Parte 1ª. Nota del Dott. Donato Tommasi. Firenze, 1879; 8°. — *Ancora sulla Polimelia nei Batraci anuri.* Dott. G. Cavanna. Firenze, 1879; 8°. — Catalogus systematicus Herbarii Theodori G. Orphanidis. Fasciculus I.: Leguminosae. Florentiae, 1877; 8°.

·Journal für praktische Chemie. 1880. Nr. 15, 16 und 17, 18. (N. F.) Band XXII, 5.—8. Heft. Leipzig, 1880; 8°.

Kasan, Universität: Sitzungsberichte und Denkschriften. 1879. Nr. 1—6. Kasan; 8°.

Landwirthschafts-Gesellschaft, k. k., in Wien: Verhandlungen und Mittheilungen. Jahrgang 1880, 3. u. 4. Heft. Wien; 8°.

Museum Francisco-Carolinum: XXXVIII. Bericht nebst der 32. Lieferung der Beiträge zur Landeskunde von Österreich ob der Enns. Linz. 1880; 8°.

Nature. Vol. XXIII. Nr. 576. London, 1880; 4°.

New South Wales: Report of the Council of education upon the condition of the Public schools and of the certified denominational schools for the year 1878. Sidney, 1879; 8°.

Observatory, the; A monthly review of Astronomy. Nr. 43. 1880, November 1. London; 8°.

Reichsforstverein, österr.: Österr. Monatsschrift für Forstwesen. XXX. Band. August-, September-, October- und November-Heft. Wien, 1880; 8°.

Snellen van Vollenhoven, S. C.: Pinacographia. Part 8. Afl. 8. 'S Gravenhage, 1879; fol. — Part 9. Afl. 9. 'S Gravenhage, 1880; folio.

Società toscana di Scienze naturali: Atti. Vol. IV. Fasc. 2. Pisa, 1880; 4°.

Société des Ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. 4ᵉ série, 33ᵉ année, 9ᵉ cahier. Septembre 1880. Paris; 8°.

— des sciences naturelles de Neuchatel. Bulletin. Tome XII. 1ᵉʳ Cahier. Neuchatel, 1880; 8°.

— géologique de France: Bulletin. 3ᵉ série, tome VI. — 1878. Nr. 10. Paris, 1877—78; 8°. — 3ᵉ série, tome VII. — 1879. Nr. 6. Paris, 1878—79; 8°.

— littéraire, scientifique et artistique d'Apt. 2ᵉ série, tome III. Bulletin des 11ᵐᵉ & 12ᵐᵉ années. 1874 & 1875. Apt. 1880; 4°.

Society, the Royal of Victoria: Transactions and Proceedings Vol. XVI. Melbourne, 1880; 8°.

— the royal astronomical: Monthly notices. Vol. XL. Nr. 9. Supplementary Number. London, 1880; 8°.

— the royal geographical: Journal. Vol. XLIX 1879. London; 8°.

— — Proceedings and monthly Record of geography. Vol. II. Nr. 11. November 1880. London, 1880; 8°.

Stokes, G. G.: Mathematical and physical Papers. Vol. I. Cambridge, 1880; 8°.

Vovard, Dr.: Du Rhumatisme. Paris, 1879; 8°.

Wiener medizin. Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 46. Wien, 1880; 4°.

Über die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin und die Constitutionsformel des Benzols.

Von dem w. M. L. Barth.

(Aus dem I. Wiener Universitätslaboratorium.) (LII.)

Bekanntlich hat vor circa zwei Jahren Herr Dr. Max Gruber[1]) in meinem Laboratorium die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Protokatechusäure eingehend studirt, und ist zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dass sich neben verschiedenen Nitroproducten, Kohlensäure und Oxalsäure, bei dieser Reaction eine merkwürdige, sehr sauerstoffreiche und wenig beständige Säure bilde, die Carboxytartronsäure genannt wurde, und deren Abscheidung vornehmlich in Form des schwerlöslichen sauren Natronsalzes gelang. Durch sorgfältige und wiederholte Untersuchungen wurde festgestellt, dass ihr die Formel $C_4H_4O_7$ zukomme, dass sie dreibasisch, und das saure Natronsalz derselben nach $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ zusammengesetzt sei. Beim Erhitzen dieses letzteren Salzes spaltete sich glatt Kohlensäure ab und es entstand neutrales tartronsaures Natron.

Die Bildung einer dreibasischen Säure mit vier Kohlenstoffatomen aus Protokatechusäure war eine auffallende Erscheinung, und mit Zugrundelegung der gewöhnlichen Benzolformel nur dann leicht zu erklären, wenn man die Annahme machte, es werde bei der genannten tief greifenden Reaction die Carboxylgruppe der aromatischen Säure nicht abgespalten. Diese Annahme schien mir so unwahrscheinlich, dass ich den Versuch nicht für überflüssig hielt, auch das Brenzkatechin in analoger Weise mit N_2O_3 zu behandeln, weil bei diesem durch Kohlensäureverlust aus der Protokatechusäure entstehenden Dihydroxyl-

---

[1] Sitzb. d. Wien. Akad. Bd. LXXIX. II. Abth. Jänner-Heft 1879.

benzol, die Carboxylgruppe der genannten Säure in Bezug auf die Bildung von Carboxytartronsäure nicht mehr in Betracht gezogen werden konnte. Entstand letztere auch aus Brenzkatechin, so war experimentell bewiesen, dass das Carboxyl bei der Entstehung von Carboxytartronsäure keine Rolle spiele, letztere also aus einem Benzolderivate ohne kohlenstoffhältige Seitenkette sich bildete.

Der Versuch hat nun gezeigt, dass bei der Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Brenzkatechin in analoger Weise, wie dies Gruber bei der Protokatechusäure beobachtete, Carboxytartronsäure erzeugt wird.

Die Ausführung der Reaction geschieht ganz ähnlich wie in der Eingangs citirten Abhandlung angegeben ist, nur fand ich es vortheilhaft, mit geringeren Quantitäten (circa 8 Grm. Brenzkatechin in 100—120 Cc. Äther gelöst) zu arbeiten. Das salpetrigsaure Gas passirte zunächst eine leere Flasche, bevor es in die eisgekühlte, ätherische Lösung eintrat. Der Kolben, in dem sich letztere befand, war mit einem zweiten verbunden, in dem sich starkes Barytwasser in genügender Menge befand, und von da wurde das entweichende Gas in Wasser geleitet, in einer Weise, die auch das Auffangen desselben in Cylindern gestattete. Bemerkenswerth ist, dass auch bei sehr raschem Strome der braunrothen, salpetrigen Dämpfe, das aus der relativ unbedeutenden, kaum 3—4 Cm. hohen ätherischen Lösung austretende Gas stets vollkommen farblos ist, die Umwandlung desselben also momentan und quantitativ eine vollständige ist.

Die Farbe der Lösung geht alsbald ins Bräunliche über, nach längerem Einleiten wird sie tief dunkelbraun, und am unteren Ende des Zuleitungsrohres finden sich nach einiger Zeit braunschwarze Massen ausgeschieden. Das Barytwasser bleibt anfangs klar, später beginnt es sich etwas zu trüben, aber erst nachdem die Einwirkung der salpetrigen Säure über eine Stunde gedauert hat, findet eine reichlichere Ausscheidung von kohlensaurem Baryt statt. Letztere vermehrt sich dann zusehends, und wenn nach etwa zwei- und einhalb- bis dreistündigem Einleiten die Operation unterbrochen wird, so sind sehr beträchtliche Mengen dieses Salzes gebildet. Offenbar tritt erst in dieser Phase hauptsächlich die Sprengung des aromatischen Kernes ein.

Ein äusseres Merkmal für die Beendigung der Reaction ist in diesem Falle ebenso wenig wie in dem analogen bei der Protokatechusäure zu bemerken, und es konnte nur beiläufig und empirisch obengenannte Zeitdauer des Versuches bestimmt werden, bei der erfahrungsgemäss die reichste Ausbeute erhalten wurde. Diese Zeit ist natürlich abhängig von der Menge des eingeleiteten salpetrigsauren Gases, und bezieht sich im angegebenen Falle und für die genannte Brenzkatechinmenge auf Anwendung eines continuirlichen, ziemlich starken Stromes. Das entweichende Gas ist, wie gesagt, vollkommen farblos, und besteht, abgesehen von etwas mitgerissenem Ätherdampfe, nur aus Stickoxyd. Nach Unterbrechung des Einleitens wird die ätherische Lösung mit circa dem dreifachen Volumen, in Eis gekühlten Wassers ausgeschüttelt, wobei massenhaft salpetriges Gas entweicht, der Äther mittelst des Scheidetrichters von der entstandenen braunen, wässerigen Lösung getrennt, und letztere, wenn nöthig, zur Entfernung geringer Mengen schmieriger, dunkler Flocken durch ein Leinwandfilter gegossen. Sodann wird ebenfalls in Eis gekühlte Sodalösung zugesetzt, bis die Reaction der Flüssigkeit nur mehr schwach sauer ist. Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines pulverigen, krystallinischen Niederschlages, der nach etwa fünfzehn Minuten auf einem Filter gesammelt und gut mit eiskaltem Wasser gewaschen wird. Es ist schwer, denselben vollkommen weiss zu erhalten. Gewöhnlich zeigt er einen Stich ins Gelbliche, nur bei weniger gut gelungenen Operationen ins Bräunlichgelbe. Durch langes Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wird er namentlich im ersteren Falle fast vollkommen weiss, während sich die Schwefelsäure gelb färbt, ein Zeichen, dass die Verunreinigung von einer flüchtigen organischen Substanz herrührt.

Die äusseren Eigenschaften, sowie die Analyse zeigten, dass er das von Gruber beschriebene saure Natronsalz der Carboxytartronsäure ist.

I. 0·3306 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2192 Grm. Kohlensäure und 0·0990 Grm. Wasser.

II. 0·4706 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2499 Grm. Natriumsulfat.

III. 0·5108 Grm. im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·2739 Grm. Natriumsulfat.

	In Procenten gefunden			Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7+3H_2O$
	I	II	III	
C	18·10			18·32
H	3·32			3·05
Na	—	17·20	17·37	17·55

Suspendirt man das Salz in Wasser und erwärmt, so beginnt bei etwa 60° die Entwicklung feiner Bläschen von Kohlensäure und die Zersetzung vollendet sich in kurzer Zeit, ohne dass die Temperatur über 80° gesteigert werden müsste, unter starkem Schäumen, während zugleich eine klare Lösung entsteht. Diese mit etwas Thierkohle geschüttelt, filtrirt und eingedampft, erstarrt zu einer farblosen Gallerte. Beim weiteren Trocknen bei 140°—150° erhält man ein weisses Salz — tartronsaures Natron.

0·4018 Grm. getrocknete Substanz gaben 0·3511 Grm. schwefelsaures Natron.

	In Procenten gefunden	Berechnet für $C_3H_2Na_2O_5$
Na	28·31	28·04

Fällt man die entfärbte Lösung des tartronsauren Natrons mit Bleiacetat, zersetzt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und concentrirt im Vacuum, so erhält man nach gehöriger Concentration eine Ausscheidung von farblosen, verwachsenen, kleinen Prismen, die alle Eigenschaften, Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der Tartronsäure zeigen.

0·3301 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·3612 Grm. Kohlensäure und 0·0972 Grm. Wasser.

	In Procenten gefunden	Berechnet für $C_3H_4O_5$
C	29·84	30·00
H	3·27	3·33

Beim Erhitzen über 100° gibt die Säure nochmals Kohlensäure und Wasser ab, und hinterlässt das bekannte Glycolid.

In einem Falle wurde auch die beim Erwärmen mit Wasser sich aus dem carboxytartronsauren Natron entwickelnde Kohlensäure quantitativ bestimmt.

1·3492 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2256 Grm. Kohlensäure.

In Procenten gefunden

CO_2.....16·72

Nach der Zersetzungsgleichung: $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O = C_3H_2Na_2O_5 + CO_2 + 3H_2O$ berechnen sich 16·79 Procent Kohlensäure.

Wie man sieht, stimmen sämmtliche analytische Daten vollkommen mit denjenigen überein, welche Gruber bei seinem aus Protokatechusäure erhaltenen Producte gefunden hat.

Für die Aufstellung obiger Formel war ausser dem analytischen Befunde, die Zersetzung des Salzes in höherer Temperatur, speciell die Abgabe der, nach der angenommenen Zusammensetzung erforderlichen Menge von Kohlensäure und Wasser, und die Hinterlassung der entsprechenden Quantität neutralen tartronsauren Natrons massgebend.

Da es Gruber nicht gelungen war, ein anderes Salz der Carboxytartronsäure darzustellen, so konnte der Einwand erhoben werden, das sogenannte carboxytartronsaure Natron sei ein Doppelsalz von saurem kohlensauren und saurem tartronsauren Natron mit zwei Mol. Wasser. Eine solche Doppelverbindung musste bei der Analyse und bei der Zersetzung in der Wärme genau dieselben Zahlen liefern, wie die genannte Verbindung, denn: $C_3H_3NaO_5 + CHNaO_3 + 2H_2O = C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$ und nach der Zerlegung konnte nur neutrales tartronsaures Natron übrig bleiben.

Ich habe nun zwei Versuche angestellt, welche klar beweisen, dass dieser Einwand nicht stichhältig ist, dass vielmehr das oben genannte Salz wirklich das einer eigenthümlichen Säure, der Carboxytartronsäure sei.

Zunächst wurde eine Lösung von saurem tartronsauren Natron hergestellt durch Vermischen von neutralem Salz mit der berechneten Menge freier Säure. Dieser in Eis gekühlten Lösung wurde nun eine entsprechende Quantität von doppeltkohlensaurem Natron, in eiskaltem Wasser gelöst, zugesetzt, und das Ganze in der Kälte stehen gelassen. Es trat hiebei, auch nach stundenlangem Stehen, nicht die geringste Trübung oder gar Ausscheidung eines Niederschlages ein.

Dann wurde probeweise die wässerige Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes statt mit kohlensaurem Natron, mit verdünntem, reinen Ätznatron beinahe neutralisirt, und dabei in gleicher Weise wie früher mit Sodalösung, die krystallinische Ausscheidung von carboxytartronsaurem Natron erhalten. Es ist dabei nur zu bemerken, dass man mit dem Zusatze von Ätznatron sehr vorsichtig sein muss, denn schon ein geringer Überschuss desselben verhindert die Fällung; leichter und sicherer entsteht diese bei Anwendung des Carbonats. Eine Natronbestimmung zeigte die Identität.

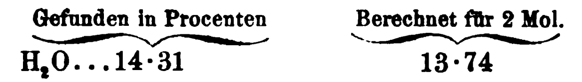
0·4954 Grm. über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0·2640 Grm. Natriumsulfat; d. i. in Procenten:

Gefunden	Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7 + 3H_2O$
Na...17·26	17·55

Was die Ausbeute betrifft, so erhielt ich in der Regel über 40 Proc. des verwendeten Brenzkatechins, an wasserhaltigem carboxytartronsauren Natron, manchesmal 50, und einmal sogar 56 Procent.

Ich habe mich ferner bemüht, das Salz zu trocknen, um weitere Beweise für die Richtigkeit der angeführten Formel zu sammeln. In der That gelingt es durch tagelanges Erwärmen bei 80—90° zwei Mol. Wasser zu entfernen, während das dritte, fester gebunden, noch zurückbleibt.

0·4875 Grm. über SH_2O_4 getrockneter Substanz verloren bei 80°—90° 0·0697 Grm. Wasser.



Gefunden in Procenten	Berechnet für 2 Mol.
H_2O...14·31	13·74

0·4160 Grm. der so getrockneten Substanz gaben 0·2657 Natriumsulfat.



	Gefunden in Procenten	Berechnet für $C_4H_2Na_2O_7+H_2O$
Na	20·65	20·35

Erhitzt man dann höher, so beobachtet man eine langsam fortschreitende, weitere Abnahme des Gewichtes. Dieses bleibt endlich nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° constant. Dabei zeigte es sich, dass schon vollständige Zersetzung eingetreten war. Der Rückstand ist reines, neutrales tartronsaures Natron.*) Die gefundenen Zahlen dienen als Beleg.

0·4203 Grm. ursprünglichen Salzes verloren bei 120° durch circa 10 Stunden getrocknet 0·1560 Grm.

	Gefunden in Procenten	Berechnet nach der Gleichung $C_4H_2Na_2O_7+3H_2O=C_3H_2Na_2O_5+CO_2+3H_2O$
CO_2+3H_2O	37·12	37·40

Dieselbe Substanz hinterliess 0·2643 Grm. Rückstand. Nach obiger Gleichung müsste derselbe betragen 0·2631 Grm.

Dieser Rückstand erwies sich in der That als trockenes tartronsaures Natron, denn er lieferte 0·2259 Grm. SNa_2O_4, d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_2Na_2O_5$
Na	27·66	28·05

Ich habe oben erwähnt, dass das aus Brenzkatechin erzeugte carboxytartronsaure Natron nicht ganz weiss erhalten werde, sondern auch bei gelungenen Operationen einen Stich ins Gelb-

*) Erhitzt man im Wasserbade, also bei circa 99°, so geht zuerst ebenfalls Wasser fort, aber nach mehrtägigem Trocknen beträgt die Gewichtsabnahme, ohne dass irgend eine scharfe Grenze beobachtet werden konnte, mehr als für 3 Mol. Wasser berechnet ist und nach mehrwöchentlicher Dauer des Versuches besteht der Rückstand ebenfalls nur mehr aus tartronsaurem Natron.

liche besitze, ja nach Umständen auch noch etwas dunkler gefärbt sei. Nach mehrfachen Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren zu finden, nach welchem auch unreines Salz schnell und vollkommen gereinigt, und in ganz farblosen mikroskopischen Prismen erhalten werden kann.

Man suspendirt zu dem Behufe das ursprüngliche, gefärbte Salz in Wasser von nahe 0°, und fügt dann vorsichtig kalte, verdünnte Salzsäure unter Umrühren hinzu, bis die Auflösung erfolgt ist. Dabei entweicht keine Spur von Kohlensäure. Man filtrirt dann rasch in der Kälte von geringen Mengen bräunlichgelber Flocken und neutralisirt das sehr wenig gefärbte Filtrat wieder annähernd mit Sodalösung. Sofort beginnt die Abscheidung des schwerlöslichen Natronsalzes, die nach kurzer Dauer beendet ist. Der Niederschlag, filtrirt und gewaschen, ist rein weiss und zeigt über Schwefelsäure getrocknet genau die Zusammensetzung der ursprünglichen Verbindung.

0·4777 Grm. Substanz gaben 0·2557 Grm. SNa_2O_4;

Gefuden in Procenten	Berechnet
17·34	17·55

Nach diesen Erfahrungen musste die reine Carboxytartronsäure auch in kalter wässeriger Lösung neben Salzsäure, wenigstens durch einige Zeit haltbar sein, und darauf gestützt versuchte ich die Darstellung eines Barytsalzes, die auch wirklich gelang.

Neutraler carboxytartronsaurer Baryt. Befolgt man das zur Reinigung des Natronsalzes beschriebene Verfahren, neutralisirt aber die salzsaure Lösung bei Luftabschluss mit klarem Barytwasser, so fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag heraus, der ebenfalls bei möglichstem Abschlusse der Luft filtrirt und gewaschen wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wird er pulverig und erscheint unter dem Mikroskop undeutlich krystallinisch. Trocknet man denselben bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, so hat er die Zusammensetzung $C_4Hba_3O_7 + 1^1/_2H_2O$.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·2494 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·1148 Grm. Kohlensäure und 0·0268 Grm. Wasser.

II. 0·3246 Grm. Substanz gaben 0·2908 Grm. schwefelsauren Baryt.

III. 0·2520 Grm. Substanz gaben 0·2234 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden in Procenten			Berechnet für $C_4Hba_3O_7 + 1^1/_2H_2O$
	I	II	III	
C	12·55	—	—	12·20
H	1·19	—	—	1·01
Ba....	—	52·68	52·25	52·22

Dieses Salz verliert bei höherer Temperatur weiter getrocknet sehr allmälig Wasser, erst nachdem es durch zwei Tage bei 215—220° erhalten worden war, blieb das Gewicht vollkommen constant. Die Wägungen des so getrockneten Salzes müssen im verschlossenen Röhrchen ausgeführt werden, da dasselbe ungemein leicht und rasch Wasser anzieht. Die Analyse zeigte, dass es die wasserfreie Verbindung ist.

0·3320 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 210—220° 0·0218 Grm. Wasser.

	Gefunden in Procenten	Berechnet für $1^1/_2H_2O$
H_2O	6·57	6·86

I. 0·3102 Grm. des bei 220° getrockneten Salzes gaben 0·1530 Grm. Kohlensäure und 0·013 Grm. Wasser.

II. 0·2705 Grm. des bei 220° getrockneten Salzes gaben 0·2594 Grm. schwefelsauren Baryt.

	Gefunden in Procenten		Berechnet für $C_4HBa_3O_7$
	I	II	
C	13·45	—	13·10
H	0·49	—	0·27
Ba....	—	56·38	56·07

Die Gewinnung des beschriebenen Barytsalzes in reiner Form aus der wässerigen Lösung des ursprünglichen Reactionsproductes

war nicht möglich, weil diese Lösung stets neben Carboxytartronsäure etwas Oxalsäure enthält.

Versuche, andere Salze der Carboxytartronsäure zu erhalten, waren bisher ohne Erfolg. Leitet man trockenes Ammoniak über das saure Natronsalz, so findet auch nach mehreren Stunden keine Gewichtszunahme statt, das Natronsalz ist vollständig unverändert geblieben. Ein neutrales Natronsalz darzustellen, versuchte ebenfalls schon Gruber durch Lösen des sauren Salzes in Natronlauge. Dies gelang ihm in der Kälte nicht und daher wurde der Versuch als gescheitert betrachtet. Ich habe meinestheils gefunden, dass das unlösliche Natronsalz sich bei Zimmertemperatur in reiner, mässig starker Natronlauge nach einigen Stunden, besonders wenn man hie und da schüttelt, ganz klar auflöst. Fällt man diese Lösung, die natürlich keine Kohlensäure aus der Luft angezogen haben darf, mit einem Überschuss von absolutem Alkohol, so fällt ein voluminöser Niederschlag heraus. Von seiner Analyse wurde jedoch abgesehen, da mich ein specieller Versuch belehrte, dass in der alkalischen Lösung kein carboxytartronsaures Salz mehr enthalten sei. Säuert man diese, nachdem sie in Eis gestellt war, vorsichtig mit verdünnter, kalter Salzsäure an, so beobachtet man niemals die Ausscheidung des ursprünglichen sauren Salzes, ebenso wenig, wenn man eine stärker angesäuerte Lösung mit Soda wieder beinahe neutralisirt. Die Carboxytartronsäure muss also unter der Einwirkung überschüssigen, wässerigen Ätznatrons schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt werden. In welcher Weise, kann ich allerdings vorläufig nicht angeben.

Trotzdem scheint mir durch Gruber's und meine Untersuchungen die Existenz dieser unbeständigen, sauerstoffreichen Verbindung, die nach der gewöhnlichen Nomenclatur als eine vieratomig-dreibasische Säure, also als eine niedrigere Homologe der Citronensäure anzusprechen ist, hinreichend festgestellt.

Fasst man nun die Bildung einer 4 Kohlenstoffatome enthaltenden, dreibasischen Säure, deren Constitution nicht zweifelhaft sein kann, aus Brenzkatechin ins Auge, so bieten sich zur Erklärung dieser Bildung nur zwei Annahmen.

1. Der Benzolkern wird durch die fortgesetzte Einwirkung der salpetrigen Säure gesprengt, ein Rest von C_3 nimmt am mittleren C-Atome noch ein C-Atom auf, und zugleich werden alle Endkohlenstoffe in Carboxyle verwandelt. [1]) Es müsste also die Bildung der Carboxytartronsäure durch einen Aufbau aus einfacheren Resten, mit einem Worte, durch eine Synthese geschehen, während doch der ganze Process ein deutlicher Zersetzungsprocess ist, wie die massenhafte Bildung von Kohlensäure und auch das Auftreten der Oxalsäure beweist. Die Synthese müsste sich unter ungünstigen Bedingungen, bei einer dem Nullpunkte nahen Temperatur und ohne die unterstützende Anwesenheit einer Base vollziehen, und es erscheint mehr als unwahrscheinlich, dass sich ein so labiler, leicht zersetzlicher Körper unter diesen Verhältnissen, erst aus Bruchtheilen zusammensetze. Synthesen dieser Art sind bis jetzt wenigstens nicht bekannt. Oder aber:

2. Der Benzolkern zerfällt, aber das mittlere Kohlenstoffatom, welches mit drei anderen durch Oxydation in Carboxyle verwandelten Kohlenstoffatomen verbunden ist, hat diese Bindungen schon im Benzolkern; die Carboxytartronsäure ist ein Zwischenproduct, dessen Bildung unter der fortgesetzten, oxydirenden Einwirkung der salpetrigen Säure leicht erklärlich ist, sie wird nicht durch Aufbau, sondern durch Abbau erzeugt, und nur so, scheint mir, lässt sich ihre Entstehung ungezwungen deuten.

Nimmt man aber im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden an, so folgt aus den bekannten Thatsachen, dass man diese Annahme auch für die anderen fünf Atome machen muss, dass im Benzol also nicht drei doppelte und drei einfache, sondern neun einfache Bindungen vorhanden sind, mit einem Wort, dass wir die Ringformel verlassen, und zur sogenannten Prismenformel, oder einer anderen, dieselben Bedingungen, wie letztere, erfüllenden, übergehen müssen.

---

[1] Es ist selbstverständlich, dass man auch sagen könnte, von dem Rest, der 3 C-Atome enthält, werden die Endkohlenstoffe durch Oxydation in Carboxyle verwandelt, und zugleich am mittleren C ein eben sich bildendes Carboxyl addirt.

Der experimentelle Theil vorstehender Arbeit war beinahe abgeschlossen, als im Juli d. J. eine Abhandlung von Thomsen erschien, [1] in welcher er bemerkte, dass, die Richtigkeit seiner Theorie vorausgesetzt, „es möglich sein werde, auf thermochemischem Wege einen wesentlichen Beitrag zur Frage über die Constitution isomerer Kohlenwasserstoffe, in allen denjenigen Fällen zu geben, wo die Isomerie aus einer ungleich grossen Anzahl von Bindungen entspringt", und ferner, dass die bisherigen Untersuchungen für die Annahme zu sprechen scheinen, dass im Benzol neun einfache Bindungen vorkommen. Im October erschien dann eine weitere Mittheilung, [2] in welcher er nach seiner Auffassung, aus seinen Untersuchungen den Schluss zieht, dass die letztere Annahme gerechtfertigt sei.

Meine Untersuchungen, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, und auf rein chemischem Wege sich haltend, führen zu demselben Schlusse und präcisiren denselben dahin, dass beim Benzol in der That der einfachste Fall, wie ihn Thomsen nennt, bei welchem neun einfache Bindungen möglich sind, angenommen werden muss, nämlich der, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist.

Diese neuerlich gefundenen Resultate, zusammengenommen mit den Einwänden, die schon früher und mehrfach gegen die Ringformel des Benzols erhoben worden sind, weisen darauf hin, dass die schon seit langem von Ladenburg vertheidigte Prismenformel, als vorderhand entsprechendster Ausdruck für die Constitution des Benzols anzusehen ist.

Ich bemerke zum Schlusse, dass bei der, in angegebener Weise durchgeführten Reaction von salpetriger Säure auf Brenzkatechin, sich auch nitrirte Producte in nicht sehr erheblicher Menge bilden, respective der weiteren Umwandlung entgangen sind, die theils im Äther zurückbleiben, theils in die wässerige Lösung übergehen, deren nähere Untersuchung aber vorderhand nicht im Plane dieser Arbeit lag.

Endlich führe ich noch an, dass ich auch andere hydroxylirte Benzole, und zwar zunächst Phenol und Pyrogallussäure der Ein-

[1] Berl. Ber. 1880, S. 1388—1391.

[2] Berl. Ber. 1880, S. 1808—1811.

wirkung der salpetrigen Säure, unter den beim Brenzkatechin beschriebenen Modalitäten unterworfen habe, in beiden Fällen aber die Entstehung von Carboxytartronsäure nicht beobachten konnte. Pyrogallussäure namentlich wird bei längerem Einleiten des salpetrigsauren Gases zum grossen Theile verbrannt. Unterbricht man aber die Einwirkung früher, so erhält man verschiedene Körper als Reactionsproducte, von denen ich in der folgenden Notiz vorläufig nur einen, der in grösster Menge entsteht, leicht zu reinigen ist, und meines Wissens bis jetzt nicht bekannt war, beschreiben will.

Notiz über Mononitropyrogallol.

Von dem w. M. L. **Barth.**

(Aus dem I. Wiener Universitäts-Laboratorium.) (LIII.)

Leitet man in ätherische, in Eis gekühlte Pyrogallussäurelösung (20—30 Gr. Pyrogallussäure 250—350 Ccm. Äther) so lange einen Strom von salpetriger Säure, bis vorgeschlagenes Barytwasser deutliche Trübung zu zeigen beginnt, was je nach der Stromstärke in 1—1$^1/_2$ Stunden geschieht, und hört dann mit dem Einleiten auf, so zeigt sich der Äther dunkelbraun gefärbt und enthält eine Anzahl von Derivaten gelöst, während sich eine fast schwarze, amorphe Masse am Boden des Kolbens und an der Entwicklungsröhre abgeschieden hat. Das entweichende Gas ist vollkommen farblos und besteht aus Stickoxyd.

Man bringt dann in den Kolben eiskaltes Wasser (etwas mehr als das Volumen des Äthers beträgt), und schüttelt. Das Gefäss muss geräumig sein, weil sonst das entweichende Gas ein Übersteigen veranlasst. Die wässerige Lösung, in welche auch die erwähnte schwarze, amorphe Masse übergegangen ist, ist ebenfalls tiefdunkel gefärbt, und wird von der ätherischen durch den Scheidetrichter getrennt. Letztere wird nochmals mit etwas Wasser geschüttelt, und die wässerigen Lösungen vereinigt (α). Der Äther hinterlässt nach freiwilliger Verdunstung eine braune, krystallinische Masse, die sich nach lägerem Stehen mit Efflorescenzen bekleidet. Man verreibt nun diesen Rückstand mit kaltem Wasser, giesst die braune Lösung durch ein Filter und wiederholt diese Behandlung solange, bis das Wasser nicht mehr braun, sondern gelb erscheint. Der in kaltem Wasser ungelöste Körper wird nun mehrmals aus siedendem umkrystallisirt, und ist dann schon rein zur Analyse. Die Schwerlöslichkeit in kaltem, die Leichtlöslichkeit in heissem Wasser erleichtern seine Reindarstellung sehr. Es scheidet sich aus seinen heiss gesättigten, wässerigen Lösungen in kurzer Zeit in Form von langen, dünnen, bräunlichgelb gefärbten Nadeln aus. Beim langsamen Verdunsten

verdünnterer Lösungen erhält man ihn häufig in mehr als 2 Mm. dicken, compacten, 5—6 Ctm. langen Prismen, die dann eine dunkel olivenbraune Färbung besitzen. Er enthält Krystallwasser, das schon bei längerem Liegen an der Luft entweicht, schneller aber bei 100°. Die wasserfreien Krystalle haben eine schön sattgelbe Farbe.

Die Analyse zeigte, dass er die Zusammensetzung einer Mononitropyrogallussäure besitzt und lufttrocken mit 1 Mol. Wasser krystallisirt. Beim Erhitzen werden die Krystalle bei circa 185° bis 190° dunkel und schmelzen dann unter Zersetzung bei 205° (uncorr.)

I. 0·3885 bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5949 Gr. Kohlensäure und 0·1101 Gr. Wasser.

II. 0·6105 bei 100° getrockneter Substanz gaben 42 Ccm. Stickstoff, bei einer Temperatur von 21° und einem Barometerstande von 746·5 Mm.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5(NO_2)O_3$
	I	II	
in Proc. C.	41·76	—	42·10
H.	3·15	—	2·92
N.	—	7·71	8·19

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2905 Gr. lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0·0268 Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5(NO_2)O_3+H_2O$
in Proc. H_2O	9·23	9·52

Bei längerem Stehen einer ausgeschiedenen Krystallisation in der Mutterlauge hatten sich auch messbare Individuen gebildet.

Herr Prof. v. Lang hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Bestimmung derselben vorzunehmen. Er theilt darüber Folgendes mit:

System: rhombisch mit dem

$$\text{Axenverhältnisse: } a : b : c = 2·842 : 1 : 0·493$$

und den Flächen

(110), (101), (100).

Die Lösung der Krystalle in Wasser ist gelb, sie gibt mit Alkalien eine intensiv gelbrothe Färbung, die beim Verdünnen mit destillirtem Wasser mehr und mehr gelb wird, bei Zusatz von Brunnenwasser aber in Folge der gelösten Kalksalze ins carminrothe übergeht. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung mit Kalkwasser erhält man sofort eine tiefdunkelrothe Färbung. Eisenchlorid gibt eine grüne, etwas ins Bräunliche ziehende Farbenreaction, die auf Zusatz von Soda röthlich wird.

Das Mononitropyrogallol lässt sich mittels Zinn und Salzsäure reduciren. Befreit man aber das farblose Reactionsproduct mittelst Schwefelwasserstoff vom gelösten Zinn, filtrirt und concentrirt die so resultirende salzsaure Amidoverbindung im Vacuum, so tritt Zersetzung ein, und es hinterbleibt ein dunkelbrauner, anscheinend amorpher, nicht einladender Rückstand. Dass dieser Rückstand nicht mehr unzersetztes Amidopyrogallol enthalte, beweist der Umstand, dass er eine sehr empfindliche Reaction, die diesem letztereu eigenthümlich ist, nicht mehr zeigt.

Versetzt man nämlich die ursprüngliche Lösung des salzsauren Amidoproductes mit etwas Kali- oder Natronlauge, so zeigt sich bald, beim Schütteln sofort, eine intensiv blaue, etwas ins Violette ziehende Färbung, die durch einige Zeit haltbar ist. Ammoniak bringt unter diesen Umständen anfangs eine blaue, beim Schütteln tief dunkelroth werdende Färbung hervor.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie den Nachweis der geringsten Mengen des Amidoproductes gestattet.

Beim Stehen für sich wird die Lösung des salzsauren Amidopyrogallols bald dunkel und scheidet blaue Flocken aus, dampft man sie rasch im Wasserbade ein, so findet man an den Wänden der Schale dunkelblaue Massen ausgeschieden, während sich die Flüssigkeit intensiv blauviolett färbt. Beim Auskühlen krystallisiren dann aus der sehr concentrirten Lösung kurze verwachsene dunkelgefärbte Prismen, die in Wasser sehr leicht mit der genannten Farbe löslich sind. Beim Liegen wird die Substanz fast schwarz, löst sich nur zum Theil mehr mit brauner Farbe in Wasser und zeigt auch die empfindliche Reaction mit Alkalien nicht mehr.

Nur auf folgendem Wege konnte ich die salzsaure Verbindung in einer zur Analyse tauglichen Form erhalten.

Gewogene Mengen des Nitroproductes wurden, mit einem geringen Überschusse der berechneten Quantitäten Zinn und Salzsäure reducirt, das Reductionsproduct in passender Verdünnung mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat vom Schwefelzinn mit salzsaurem Gase übersättigt. Allmälig scheiden sich nadelförmige Prismen aus, die von der Lösung getrennt, schnell über Ätzkalk im Vacuum getrocknet werden. Sie sind bräunlich und färben sich beim längern Liegen grauschwarz. Sie enthalten keine Krystallwasser und besitzen die Zusammensetzung:

$$C_6H_5(NH_2)O_3 + HCl$$

0·4782 Gr. der über CaO getrockneten Substanz gaben 0·3878 Gr. Chlorsilber.

Gefunden in Proc.	berechnet
Cl—20·06	20·00

Ich beabsichtige mir grössere Mengen dieser Verbindung darzustellen, um die Reaction der salpetrigen Säure auf dieselbe zu studiren.

Aus den Mutterlaugen des Nitropyrogallols kann man noch eine gewisse Menge desselben gewinnen. Ausserdem sind darin noch mindestens zwei Körper enthalten, die sich auch in den braunen Lösungen finden, welche beim Waschen des rohen Nitrokörpers mit kaltem Wasser erhalten wurden.

Die oben mit (α) bezeichneten, wässerigen Ausschüttelungen, die, nebenbei bemerkt, nicht eigentlich sauer reagiren, geben für sich mit Äther behandelt, an diesen noch eine gewisse Menge der Substanzen ab, welche auch in der ersten Ätherlösung sich finden, ausserdem noch, wie es scheint, eine vierte Verbindung, die aus Alkohol in braunen Krystallen erhalten werden kann. Lässt man diese wässerigen Lösungen dann nach Trennung vom Äther, bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten, so hinterlassen sie einen braunschwarzen, amorphen Rückstand. Die Trennung und Reinigung dieser verschiedenen Reactionsproducte ist noch nicht durchgeführt.

Die Vertheilung des Regenfalls über Österreich in der Periode vom 11.—15. August 1880 und deren Beziehung zur Vertheilung des Luftdruckes.

Von dem w. M. Dr. **J. Hann.**

Der August 1880 wird durch seine enormen Niederschläge und die durch sie hervorgerufenen Überschwemmungen in den westlichen Provinzen Österreichs nördlich von den Alpen auf lange Zeit hinaus sich in lebhafter Erinnerung erhalten. Die erste grosse und allgemeine Regenperiode war die vom 3. und 4. August, hervorgerufen durch ein Barometer-Minimum, das vom Süden herauf, vom Adriatischen Meer und Ober-Italien, in nord-nordöstlicher Richtung fortschritt. Am Morgen des Hauptregentages, des 4. August, hatte sich das Minimum auf 750 Mm. vertieft und erstreckte sich in elliptischer Form mit seiner Längsachse etwa von Budapest bis gegen Königsberg. Bei heftigen W.- und NW.-Winden fielen in West-Österreich, namentlich aber in Schlesien und im nördlichen Mähren (an den nördlichen Abhängen der Sudeten und Beskiden), ungeheuere Regenmengen, [1] welche verheerende Überschwemmungen zur Folge hatten. Am Morgen des 5. hatte sich das Minimum zum Theil ausgefüllt und sich mehr nach Norden entfernt.

---

[1] Die grössten gemessenen Regenmengen sind nach den mir bis jetzt vorliegenden Berichten:

Ort	August 2.	3.	4.	5.	Summe 3.—5.
Neutitschein	2	55	90	17	162
Ostrawitz	1	100	179	23	302

Die zweite grosse Regenperiode ist die vom 11. bis 15. August, die sich über Siebenbürgen, ganz Ungarn, West-Galizien, Schlesien, Mähren und Böhmen, Ober- und Nieder-Österreich, Theile von Nord-Steiermark, Salzburg und Nord-Tirol erstreckte, ferner über Süd-Bayern bis zum Bodensee und über die Nordabdachung des Erzgebirges in Sachsen, wahrscheinlich auch noch weiter. Sie wurde veranlasst durch eine Barometerdepression von 755 Mm., welche ziemlich unvermittelt am Morgen des 12. August im Norden der Balkanhalbinsel auftritt, am 13. etwas nach West vorrückt, sonst aber stationär bleibt und am Morgen des 14. wieder verschwunden ist und einem ziemlich gleichvertheilten mittleren Luftdruck (760) Platz gemacht hat.

Die Witterung bleibt aber auf der Nordseite der Alpen noch andauernd schlecht. Hoher Luftdruck hält sich im Westen und Norden Europas, niedriger im Osten und Südosten. Bei westlichen und nördlichen Winden fallen namentlich in den Nord-Alpen noch immer reichliche Regen. Erst vom 24. an bessert sich hier das Wetter. Das Auftreten von Barometerdepressionen in SW.-Europa und im Mittelmeer lässt für Mitteleuropa östliche und südöstliche Winde aufkommen, welche in den Tagen vom 29.—31. am Nordfusse der Ostalpen sturmartig wehen und sehr kühles, aber heiteres Wetter bringen. Ein bedeutendes, gleichzeitig bestehendes Luftdruckmaximum von 770 Mm. über der Nordsee und dem südlichen Skandinavien veranlasste wohl diese Verstärkung der E.-Winde. Für die Südseite der Alpen waren die letzten zwei Pentaden des August eine Regenperiode, und es bietet so der August 1880 eine vortreffliche Illustration für die wetterscheidende Bedeutung der Alpen, soweit wir unter Wetter vornehmlich Bewölkung und Regen verstehen.[1] Mit 1. September endlich tritt ein Luftdruck-Maximum

---

[1] Ich habe, um die Regenvertheilung im August 1880 auf beiden Seiten der Alpen übersichtlich darzustellen, folgende Mittelwerthe abgeleitet. Für die Nordseite der Ostalpen wurden folgende Stationen eingesetzt: Salzburg, Munderfing, Ischl, S. Wolfgang, Schafberg, Kammer, S. Georgen, Kremsmünster, Windischgarsten, Linz, — für die Südseite: Lienz, Toblach, Taufers, Brixen, Bozen, Coredo, S. Lorenzo, S. Michele, Tione, Riva, Ala, S. Martin, Marienberg. Mit dem 23. hörten auf der Nordseite der Ostalpen eigentlich die Regen schon auf, denn nur an drei Orten fielen am 24. noch Gewitterregen, die aber sehr ausgiebig waren. Auf der Südseite der

auf, welches für beide Seiten der Alpen auf eine Woche etwa constant schönes, heiteres Wetter brachte.

Ich verweilte während der Mitte des August im Berner Oberland. Das Wetter war hier veränderlich, die Morgen waren meist heiter, so dass selbst die Hochspitzen rein wurden, Nachmittags und Abends aber traten öfter Gewitterregen ein bei nordwestlichem Wolkenzug. Der Regenfall war aber ganz unbedeutend. Es war nahezu windstill und warm, selbst auf grossen Höhen. Zeitungslectüre absichtlich vermeidend, hörte ich zufällig und mit Erstaunen einen mündlichen Bericht über die gleichzeitigen Regengüsse und Überschwemmungen im Salzkammergut. Diese Regen konnten also nicht von Westen gekommen sein, wie gewöhnlich, und in der That ersah ich bei meiner Rückkunft nach Zürich aus den täglichen Wetterkarten, dass, wie schon oben kurz angedeutet wurde, diese Regen unter dem Einflusse eines von Südosten gekommenen Minimums gefallen waren. Da sich dieses Minimum zwei Tage fast ganz über dem österr.-ungar. Beobachtungsnetze erhielt, so fasste ich sogleich den Gedanken, zu untersuchen, ob sich bei dieser günstigen Situation vielleicht die gegen-

---

Alpen regnete es gerade vom 21. bis 30. jeden Tag und an den meisten Stationen.

N bezeichnet, der Kürze halber, Oberösterreich nördlich vom Kamme der Kalkalpen; S, Tirol südlich vom Brenner, d. i. südlich vom Kamme der Centralalpen.

(Regenmenge in Millimetern.)

Datum	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	
N	11	21	**28**	5	2	0	**22**	8	9	10	
S	9	**11**	4	0	0	1	6	1	2	0	
Datum	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	
N	7	34	**40**	28	**48**	3	5	5	2	0	
S	0	0	1	5	0	2	4	2	1	0	
Datum	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.
N	3	**14**	6	7	0	0	0	0	0	0	0
S	8	9	7	**10**	2	6	5	4	5	4	1

Es ist vielleicht nicht uninteressant dem beizufügen, dass nach den uns vorliegenden Beobachtungen aus Bosnien und der Herzegowina (Sarajewo, Mostar, Banjaluka, Dolny-Tuzla) die Hauptregentage des August 1880 dort der 3. und 4. waren, ferner auch der 30. und 31.

seitigen Beziehungen zwischen Luftdruck-Vertheilung und Vertheilung der Niederschläge klarer darlegen lassen könnten, als es bisher geschehen ist.

Ich sammelte daher zunächst die meteorologischen Journale des August 1880 unseres eigenen Beobachtungsnetzes. So weit dieselben bis zum 20. October eingelaufen sind, konnten sie bei den nachfolgenden Zusammenstellungen Verwerthung finden. Die Daten aus Ungarn verdanke ich der zuvorkommenden Gefälligkeit des Herrn Directors Dr. Guido Schenzl in Budapest.[1] Die Fortsetzung meiner Untersuchung nach Westen und Nordwesten über Bayern und Sachsen, wurde ermöglicht durch die mir mit gleicher Gefälligkeit von Herrn Prof. Dr. Wilhelm von Bezold in München und Herrn Hofrath Prof. Dr. Bruhns in Leipzig eingesendeten Auszüge aus den meteorologischen Journalen der von ihnen geleiteten Beobachtungsnetze.

Es galt zunächst die Vertheilung der Niederschläge nach Zeit und Quantität festzustellen und in übersichtlicher Weise zur Darstellung zu bringen. Was die Constatirung der Zeit des Regenfalles anbelangt, so sind wir in Österreich und wohl in allen Ländern, wo die Beobachtungen unentlohnte, freiwillige Leistungen sind, in der üblen Lage, dass die Regenmessung nicht an allen Stationen zur selben Tageszeit stattfindet. Es wird jetzt wohl schon zumeist der Regenfall um 7^h oder 8^h Morgens gemessen (und für den vorausgegangenen Tag eingetragen), zahlreiche Beobachter halten aber an der ursprünglichen Instruction fest und messen den Niederschlag erst um 2^h (einige auch um Mittag), der dann als Regenmenge des betreffenden Tages figurirt. Manche Beobachter messen auch den Niederschlag Abends um 8^h oder 9^h, was sich dem ersteren Usus schon besser anschliesst. Das Verfolgen des Auftretens des Regens der Zeit nach wird dadurch sehr erschwert und zum Theil unsicher gemacht, indem die Perioden, auf welche sich die eingetragenen Regenmengen beziehen, für viele Stationen um nahe $^3/_4$ eines Tages auseinander

---

[1] Ich hatte mir nur die Daten für 11. bis 14. August erbeten. Erst hinterher dehnte ich die Zusammenstellung bis zum 15. aus. — Für Ungarn konnte ich darauf verzichten, da dort die Regenperiode mit dem 14. schon abgeschlossen war.

liegen. Um wie viel klarer dagegen sich dieses Verhältniss darlegen lässt in jenen Beobachtungsnetzen, wo täglich zweimal in äquidistanten Intervallen gemessen wird, werden die später mitgetheilten Daten aus Bayern recht deutlich erkennen lassen. Wo aber nur einmal im Tage der Regen gemessen wird, empfiehlt sich die allgemeine Einführung der Messung um 7^h oder 8^h Morgens, einerseits mit Rücksicht auf die täglichen Wetterberichte und synoptischen Karten, welche sich auf diese Stunden beziehen, anderseits weil die Zeit von Mitternacht bis Morgen 7^h oder 8^h, welche hiebei dem vorausgegangenen Tage zugezählt wird, in der That in Bezug auf die Niederschläge ein solches Verfahren noch am meisten rechtfertigt. Die Messung um 8^h oder 9^h Abends, welche mit dem Tagesschluss näher zusammenfallen würde, stosst in Beobachtungsnetzen mit freiwilligen Beobachtern auf zu viele Hindernisse, als dass eine allgemeine Durchführung dieser Regel Aussicht auf Erfolg haben möchte. In den folgenden Zusammenstellungen ist die Zeit der Messung ersichtlich gemacht worden, so weit Angaben darüber vorlagen.

Was die Darstellung der Vertheilung der Niederschläge nach ihrer Quantität anbelangt, so hätte wohl die Eintragung derselben in eine Karte und die Construction von Isohyeten als das naheliegendste und beste Verfahren erscheinen mögen. Nach meiner Ansicht aber wäre das vorliegende Materiale von Regenmessungen zur Construction solcher Karten nicht hinreichend gewesen, wenn man dabei nicht mit grosser Willkür hätte verfahren wollen; auch wären drei bis vier solcher Karten nöthig gewesen. Ich begnügte mich daher für natürliche Gruppen von Stationen Mittelwerthe des Regenfalles zu bilden, welche nur den Zweck haben, ersichtlich zu machen, zu welcher Zeit, d. h. an welchem Tage in der betreffenden Gegend die grösste Regenmenge fiel, ohne dass dem absoluten Werth dieser letzteren ein Gewicht beigelegt wird.

Die Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung gibt für circa 260 Orte in Österreich-Ungarn, Sachsen, Bayern und der Schweiz die zwischen den 11. und 15. August gefallenen täglichen Regenmengen. Dieselben sind dann in 26 Gruppenmittel zusammengezogen worden, welche man in der nachfolgenden Tabelle (I) vorfindet. Neben der mittleren Regenmenge der einzelnen Tage

findet man noch die Regensumme der ganzen Pentade (11.—15.) und die des ganzen Monates. Die Bezeichnung der Gruppen ist gewählt nach der Lage der Mehrzahl der Stationen; es sind aber öfter Grenzorte benachbarter Länder mit hineinbezogen worden.

Betrachten wir nun zunächst die Zeit des Eintrittes des grössten Regenfalles, so können wir aus der Tabelle I folgende Verhältnisse constatiren:

Der Regenfall war am stärksten in folgenden Ländern am:

11. August: Siebenbürgen und SE-Ungarn, Bukowina und E-Galizien.

12. „ im ganzen übrigen Ungarn, W-Galizien, Schlesien, Mähren und Niederösterreich.

12. und 13. August: Oberösterreich, östlicher Theil von S-Bayern.[1]

[1] Die folgende kleine Tabelle zeigt recht deutlich das Fortschreiten der Niederschläge von E nach W in Südbayern.

Regenvertheilung in Bayern der Zeit nach.

Datum August	Gemessen um	Donauthal	Südbayern östl. Theil	Südbayern westl. Theil
		Regenmenge Mm.		
11.	8h a.	0	0	0
	8 p.	0	1	0
12.	8 a.	2	3	0
	8 p.	7	5	1
13.	8 a.	8	**20**	4
	8 p.	1	**21**	**19**
14.	8 a.	0	4	**19**
	8 p.	5	5	1
15.	8 a.	0	0	0
	8 p.	1	2	2
16.	8 a.	0	3	0

Donauthal: Eggenfelden, Metten, Landshut, Regensburg, Ingolstadt. Östl. Südbayern: Traunstein, Rosenheim, München. Westl. Südbayern: Peissenberg, Kempten, Lindau, Augsburg, Memmingen. Die um 8h a. m. eingetragene Regenmenge ist zwischen 8h Abends des Vortages und dieser Stunde gefallen u. s. w. Um Wien begann der Regen am 11. gegen 9h Abends, um $1^1/_2$ Tage früher als in Südbayern.

In Österreich lässt sich leider das Fortschreiten der Regen nicht so schön verfolgen. Erwähnenswerth ist, dass in Oberösterreich nach mündlichen Mittheilungen, sowie nach den am Schlusse zusammengetragenen

13. August: Westlicher Theil von S-Bayern, NE-Schweiz, Böhmen, sächsisches Erzgebirge.
14. „ Nordtirol und Pinzgau.
15. „ zweites Maximum im Salzkammergut, dann im westlichen Schlesien, N-Böhmen und auf der sächsischen Seite des Erzgebirges.

I. Übersicht der Regenvertheilung in Österreich-Ungarn und den angrenzenden Theilen von Bayern und Sachsen in der Zeit vom 11. bis 15. August 1880.

	11.	12.	13.	14.	15.	11.—15.	Monats-Summe
Siebenbürgen ..... (6)	**28**	4	1	0	—	—	—
SE-Ungarn .... (4)	**16**	7	1	2	—	—	—
Mittel-Ungarn, Alföld (7)	8	**15**	11	6	—	—	—
N-Ungarn E ......(10)	1	**15**	12	10	—	—	—
N-Ungarn W ...... (7)	2	**15**	5	11	—	—	—
Mittel-Ungarn W ...(14)	2	**26**	20	14	—	—	—
Bukowina und E-Galizien........... (6)	**9**	5	0	0	2	16	76
W-Galizien und E-Schlesien .... ( )	9	**13**	3	11	4	40	175
Westl. Schlesien .... (8)	8	**23**	4	3	**17**	55	181
Nördl. Mähren ..... (9)	10	**22**	3	3	9	47	198
Mittleres und südl. Mähren .... (7)	0	**28**	11	2	9	50	116
Mittel- und N-Böhmen (8)	0	11	**14**	8	**16**	50	114
S- und SW-Böhmen (10)	3	16	**22**	8	12	61	146
NW-Böhmen....... (8)	0	7	8	0	2	17	57
Sächsisches Erzgebirg(13)	3	16	**26**	9	**17**	71	—

Berichten der 13. als der Hauptregentag ganz unzweifelhaft sich herausstellt, die mittlere Regenmenge. ist aber am 12. etwas grösser. Natürlich hängt letztere mehr von der zufälligen Vertheilung der Stationen ab. Gerade darum habe ich auch andere Berichte gesammelt und am Schlusse zusammengestellt.

	11.	12.	13.	14.	15.	11.—15.	Monats-Summe
Niederösterreich,							
südl. der Donau .. (8)	4	**39**	29	8	8	88	157
Donauthal bis Passau (9)	5	**38**	**39**	14	15	111	199
Salzkammergut.....(10)	12	**48**	39	23	**50**	172	398
Östl. Südbayern .... (4)	2	**23**	**25**	4	6	60	123
Westl. Südbayern ... (5)	0	2	**46**	2	0	50	149
N-Tirol und Pinzgau (7)	3	4	9	**25**	9	50	198
N-Steiermark ...... (8)	0	2	6	4	4	16	111
N-Kärnthen........(12)	0	1	5	4	2	12	143
Südl. Kärnthen .....(10)	0	2	2	8	0	12	169
S-Steiermark u. Krain (10)	2	8	4	10	4	28	196
S-Tirol ....(14)	0	0	2	3	0	5	111

Wir ersehen hieraus, dass das Gebiet des stärksten Regenfalls von SE nach NW fortschritt und zwar in zwei Tagen von Siebenbürgen bis Böhmen und Sachsen einerseits, anderseits längs des Nordfusses der Alpen bis gegen Basel hin .In den Thälern hinter dem nördlichen Kalkalpenzuge verspätete sich der Eintritt der stärksten Regen um mehr als einen Tag gegenüber der Aussenflanke desselben. Auf die Länder im Süden der Centralalpenkette erstreckte sich der Regenfall überhaupt nicht mehr, dort herrschte zumeist trockenes Wetter.

Im westlichen Schlesien, im mittleren und nördlichen Böhmen, vornehmlich aber in dem oberösterreichischen Alpengebiete, finden wir ein zweites Maximum des Regenfalls am 15. August, in Sachsen tritt dasselbe am 15. und 16. ein.

Was die Quantität des Regenfalls anbelangt, so ist dieselbe zwar in Siebenbürgen ziemlich beträchtlich, in Ungarn aber wieder im Ganzen nicht erheblich, sie steigert sich jedoch rasch an den österreichischen Grenzen. Der Regenfall ist beträchtlich im westlichen Schlesien, in Mähren und im südlichen Böhmen. Das Gebiet stärksten Niederschlages jedoch ist Nieder- und Oberösterreich, namentlich die Alpengegenden, dann das südliche Bayern. Hingegen hat Galizien sehr mässige Niederschläge und die Länder südlich der Centralalpenkette haben ganz unerheb-

lichen Niederschlag. Ordnen wir die Gruppen nach der Grösse des Regenfalls in der Pentade 11.—15. August, so erhalten wir folgende Reihe:

Regenmenge vom 11.—15.:

172 Mm.: Oberösterreichische Alpen (Salzkammergut).
111 „ Donauthal von Krems bis Passau.
88 „ Niederösterreichische Alpen und Vorland.
71 „ Sächsisches Erzgebirge.
60 „ Südböhmen und östlicher Theil von Südbayern.
55 „ Westliches Schlesien.
50 „ Mähren, Mittel- und NE-Böhmen, westlicher Theil von Südbayern, Nordtirol und Pinzgau.
40 „ Westgalizien und Ostschlesien.

Von dieser Gruppirung musste aber Ungarn ausgeschlossen bleiben. In den meisten der genannten Länder erreichte die Niederschlagshöhe der Pentade 11.—15. August circa die Hälfte der Monatssumme.

Einen verlässlicheren Beleg für die ausserordentliche Quantität der Niederschläge vom 12.—15. August in Nieder- und Oberösterreich und im südlichen Bayern, als sie die doch nur spärlich über weite Räume verstreuten Stationen liefern können, geben die Wasserstände der Flüsse, welche ja einen aliquoten Theil des gesammten auf das Flussgebiet gefallenen atmosphärischen Wassers zur Abfuhr bringen. Das Hochwasser der Donau bei Wien am 18. und 19. August 1880 war das bedeutendste mindestens seit 54 Jahren,[1] wenn wir die Thaufluthen des Winters und

[1] Ich verdanke Herrn Hofrath v. Wex die Mittheilung der Wasserstände der Donau vom 11.—19. August, sowie eine Liste der höchsten Sommerhochwässer seit 1826. Er bemerkte hiezu: „Sie ersehen daraus, dass das heurige Augusthochwasser allerdings das höchste war seit 54 Jahren. Weil jedoch dieses Hochwasser in Linz bedeutend niedriger war, als in den früheren Jahren, so ist hieraus ersichtlich, dass die weitaus grössere Wassermenge erst in der Strecke unterhalb Linz in das Bett der Donau eingeflossen ist.“ Wie man sieht, stimmt die oben aufgestellte Vertheilung der Niederschläge vollkommen damit überein: die grösste Regenmenge fiel im Salzkammergut, und die Traun, sowie die Enns

Frühlings und die Stauwasserhöhen der Eisgänge hier unberücksichtigt lassen, wo es sich um einen vergleichenden Maassstab für die Quantität der Niederschläge handelt. Es ist dies um so bemerkenswerther, als der Inn diesmal nur wenig dazu beitragen konnte, weil die Niederschläge in Nordtirol und im Engadin unbedeuten waren. Der Wasserstand der Donau bei Wien im neuen Strombette (bei der Reichsstrassenbrücke) erhob sich vom 11. bis zum 18. um fast 3 Meter, trotz der durch die Stromregulirung verursachten rascheren Wasserabfuhr. Es mögen hier die Wasserstände der Salzach bei Salzburg und der Donau bei Linz, Krems und Wien Platz finden.

Wasserstände in Metern.

	Salzach	Donau		
	bei Salzburg 8h a.	bei Linz 7h a.	bei Krems 1/2 8 a.	bei Wien
11.	1·45	1·47	1·61	0·94
12.	1·00	1·70	1·70	1·00
13.	2·30	1·55	3·15	1·90
14.	**2·80**	2·25	3·93	3·10
15.	**2·70**	2·70	3·90	3·30
16.	2·30	**3·10**	4·20	3·38
17.	1·60	2·98	**4·45**	3·58
18.	1·70	2·77	4·15	**3·79**
19.	—	2·50	3·70	3·68

Die Wirkung der grossen Niederschlagsmengen zwischen den 13. und 15. äussert sich direct ohne merkliche Verspätung in den Wasserständen der Salzach, in der Donau bei Linz erst am 16., in Krems am 17. und in Wien am 18.

In Krems erkennt man den Effect von zwei Fluthen, jenen der localen Niederschläge am 12., 13. und 14., und dann jenen der im oberen Flussgebiet um diese Zeit und noch am 15. gefallenen Regenmengen, namentlich der Hochwasser der Traun und Enns. (Siehe die Berichte im Anhang.)

führten ihre Hochfluthen erst unterhalb Linz in die Donau. Leider fehlen mir die Wasserstände der Traun und Enns. Aus den am Schlusse zusammengestellten Berichten ersieht man aber, dass die Traun zwei Hochwasserstände hatte, der grösste trat erst in Folge der Regen des 15. ein.

In welcher Beziehung steht nun die oben dargelegte Vertheilung der Niederschläge nach Zeit, Raum und Quantität zu der gleichzeitigen Vertheilung des Luftdruckes?

Zur Beantwortung dieser Frage wollen wir uns an die täglichen Wetterkarten wenden. Im Folgenden ist nach den von der österreichischen meteorologischen Central-Anstalt in Wien, von der deutschen Seewarte in Hamburg und vom Bureau central in Paris herausgegebenen täglichen Wetterkarten die Vertheilung des Luftdruckes über Europa vom 11. bis 16. August dargelegt. Da die Regenmessung in Österreich nur einmal täglich vorgenommen wird und zudem einigermaassen unter dem Mangel an Gleichzeitigkeit der Messungen leidet, haben wir es für überflüssig gehalten, eigene Karten der Luftdruckvertheilung für die Abendstunden zu zeichnen, und uns mit einer Beziehung auf die in den Händen fast aller Meteorologen befindlichen täglichen Wetterkarten für 7^h Morgens begnügt.

11. August. Luftdruck hoch, ziemlich gleichmässig vertheilt. Maximum über England 770 Mm. Minimum gegen den Ausgang des adriatischen Meeres und Griechenland 750 Mm. Das Pariser Bulletin verzeichnet ein Gebiet niedrigsten Luftdruckes (755) quer durch die Balkanhalbinsel von NW nach NE. Winde NW, N und NE, in Frankreich heiteres, sonst trübes, kühles Wetter. Hohe Temperatur in Russland.

12. August. Der hohe Luftdruck (770 Mm.) beherrscht Schottland und das mittlere Skandinavien. In SE-Europa ist gleichfalls hoher Luftdruck eingetreten (760 Mm.), dagegen ist in Mitteleuropa das Barometer gefallen und über Ungarn hat sich ein Barometer-Minimum (755) ausgebildet. Die tiefsten Stände melden: Szegedin 752·2, Debreczin 752·6, Unghvár und Budapest 753·2, Tarnopol 753·3. Mit Ausnahme von Ostgalizien herrscht in Österreich trübes, kühles und regnerisches Wetter. In Ost- und Nordeuropa ist das Wetter heiter und sehr warm, in Frankreich heiter, jedoch kühl.

13. August. Bei wenig veränderten Luftdruck- und Windverhältnissen dauert über Central-Europa das trübe, stellenweise regnerische Wetter fort. Das Minimum liegt fast unverändert über Ungarn. (Die tiefsten Stände haben Budapest 752·2, Wien und Graz 752·8, Klagenfurt 753·0, Debreczin 753·5, Krakau 753·9.

Daraus ergibt sich, dass das Minimum etwas nach Südwesten vorgerückt ist.)

14. August. Luftdruck, Wind und Wetter zeigen wenig Änderung. Die gestern noch über Ungarn bestandene Barometerdepression hat sich ausgefüllt (die deutsche Sternwarte verzeichnet ein kleines Minimum [755] südlich von Szegedin) und es herrscht über ganz Österreich eine sehr gleichmässige Luftdruckvertheilung, demzufolge auch nur schwache Winde, meist trübes, regnerisches Wetter. Die Temperatur ist allgemein gestiegen.

15. August. Die barometrischen Differenzen haben sich neuerdings abgeschwächt, sonst Luftdruck, Wind und Wetter wenig verändert. Im Allgemeinen herrschen schwache nördliche Winde und mit wenig Ausnahme trübes und regnerisches Wetter.

16. August. Die Luftdruckvertheilung bleibt andauernd die gleiche. Der hohe Druck hält sich in NW, der niedrige in SE, die Barometerdifferenzen sind sehr gering und es herrschen anhaltend schwache nördliche Winde. Das Wetter ist allgemein bewölkt, stellenweise Regen.

Zur deutlicheren Markirung der Ortsveränderungen des Barometer-Minimums haben wir folgende kleine Tabelle zusammengestellt. Es sind für drei Gruppen von Orten, die von W nach E angereiht sind, die Barometerstände am Meeresniveau für 7^h Morgens der betreffenden Tage mitgetheilt. Die erste Gruppe enthält die Stationen auf einer nördlichen Linie, die Österreich tangirt, die zweite Stationen einer mittleren, die dritte die einer südlicheren Lage.

II. Vertheilung des Luftdruckes längs drei Linien quer durch Österreich.

11. August.

		München	766·6		
Cassel	766·4	Ischl	64·8	Bregenz	765·5
Prag	65·0	Wien	63·9	Graz	62·1
Lemberg	60·1	Budapest	60·2	Szegedin	—
Kiew	59·8	Debreczin	57·8	Hermannstadt	58·3
		Odessa	59·6		

12. August.

		München	762·6		
Cassel	761·4	Ischl	59·7	Bregenz	762·8
Prag	59·2	Wien	55·8	Graz	54·9
Lemberg	55·7	Budapest	53·2	Szegedin	52·2
Kiew	57·3	Debreczin	52·6	Hermannstadt	54·5
		Odessa	57·2		

13. August.

		München	759·4		
Cassel	761·5	Ischl	54·9	Bregenz	760·1
Prag	55·6	Wien	52·8	Graz	52·8
Lemberg	55·7	Budapest	52·2	Szegedin	54·9
Kiew	53·2	Debreczin	53·5	Hermannstadt	56·6
		Odessa	57·2		

14. August.

		München	760·0		
Cassel	759·0	Ischl	56·6	Bregenz	758·6
Prag	56·6	Wien	55·9	Graz	56·2
Lemberg	56·0	Budapest	55·0	Szegedin	55·5
Kiew	54·9	Debreczin	54·9	Hermannstadt	56·6
		Odessa	—		

15. August.

		München	761·1		
Cassel	760·4	Ischl	58·0	Bregenz	760·2
Prag	56·9	Wien	56·4	Graz	56·4
Lemberg	56·6	Budapest	56·2	Szegedin	56·7
Kiew	—	Debreczin	55·3	Hermannstadt	56·3
		Odessa	56·7		

Vergleicht man nun diese Luftdruckvertheilung und deren Änderung mit der Vertheilung der Niederschläge, so lässt sich Folgendes constatiren:

1. Der Zeit nach. Die Niederschläge schreiten zuerst im Allgemeinen wie das Luftdruck-Minimum von SE nach NW fort; sie pflanzen sich aber viel rascher nach W und NW fort, als das Minimum selbst, ja sie schreiten noch in diesem Sinne fort, oder

dauern wenigstens noch an, während das Minimum sich schon ausgefüllt oder wieder nach E hin sich entfernt hat. Besonders auffallend ist dies bei den im Westen (Oberösterreich, Schlesien und N-Mähren, sächsisches Erzgebirge) noch stattfindenden starken und verbreiteten Niederschlägen am 15., die bei sehr gleichmässiger Druckvertheilung und bei mittlerem Barometerstand fallen.

2. Dem Raume nach. Die Niederschläge am 12. fallen zum Theil in der westlichen Hälfte des Barometer-Minimums selbst zum grösseren Theil ausserhalb des von der Minimum-Isobare von 755 Mm. gelegenen Raumes, und zwar an deren W- und NW-Seite. Auf der E- und SE-Seite fällt wenig oder kein Regen. Am 13. hat sich das Gebiet der Niederschläge verkleinert und concentrirt und liegt nun mehr im W und NW, am Rande der der Minimum-Isobare von 755 Mm., erstreckt sich aber nach W und NW weit darüber hinaus. Während die Regenarea vom 11. bis 13. von SE-Ungarn bis zum Bodensee und zur nördlichen Abdachung des Erzgebirges fortgeschritten ist, hat sich das Barometer-Minimum vom Morgen des 12. bis zum Morgen des 13. kaum merklich nach Westen fortgepflanzt, wie die kleine Tabelle II zeigt. Das Centrum der Depression bleibt in Ungarn, während im Westen allerdings der Druck noch rasch abnimmt. Die Regen des 14. und 15. August fallen erst nach dem Verschwinden der Depression bei steigendem Barometer.

3. Der Intensität nach. Im Gebiete des Depressions-Centrums selbst (in Ungarn) fallen nur mässige und selbst schwache Regen. Dies belegen sowohl die Tabellen, als auch die Antwort, die ich auf eine Anfrage, ob in Ungarn Überschwemmungen stattgefunden haben, von der meteorologischen Central-Anstalt in Budapest erhielt. „Überschwemmungen sind in Ungarn vom 11. bis 14. August keine vorgekommen, in den Beobachtungsjournalen findet sich nirgends eine derartige Bemerkung und auch in den Zeitungen geschah meines Wissens von solchen keine Erwähnung.“ [1] Man vergleiche damit die Berichte aus Mähren, Schlesien, Böhmen und Oberösterreich, die ich als Anhang den Tabellen am Schlusse angefügt habe. Der Herd der intensivsten

[1] Gefällige Mittheilung des Herrn Ignaz Kurländer, Adjunct der met. C. A. in Budapest.

Niederschläge war das Donauthal von Wien bis Passau in seiner vollen Breite nördlich bis nach Mähren und Böhmen hinein, und das Centrum der heftigen Regengüsse lag im Salzkammergut und Umgebung. Am 13. gehört auch die bayerische Hochebene bis zum Bodensee diesem Gebiet der stärksten Niederschläge an. Die Zone der intensivsten Niederschläge berührte demnach den westlichen Rand der Minimum-Isobare von 755 Mm. und erstreckte sich von da weit nach Westen hin. Im Süden der Alpenkette fielen geringe, oder gar keine Niederschläge, obgleich das Minimum am Morgen des 13. Graz so nahe lag wie Wien. Für die Luftdruckvertheilung bildete die Alpenkette keine Scheidewand hingegen eine fast vollkommene für die Niederschläge. Dasselbe beobachten wir auf beiden Seiten des Erzgebirges. In NW-Böhmen, längs des Südabfalles des Erzgebirges, fällt erstaunlich wenig Regen, während drüben in Sachsen die Niederschläge intensiv sind.

Das Resultat dieser Vergleichungen zwischen der Regen- und Luftdruckvertheilung könnte man demnach kurz so aussprechen: Das Auftreten eines Barometer-Minimums in Ungarn veranlasste enorme und ausgedehnte Niederschläge auf der W- und NW-Seite dieser Barometer-Depression. Eine Reaction dieser Niederschläge auf die Lage des Centrums der Depression ist kaum merklich, auch die allgemeine Vertheilung des Luftdruckes (die Form der Isobaren) zeigt keine Beziehung zu der Area der intensiven Niederschläge. Die Niederschläge dauern noch an und gewinnen an Terrain nach Westen hin, nachdem das Barometer-Minimum schon verschwunden ist. Daraus erhellt die Unabhängigkeit des Barometer-Minimums und seiner Ortsveränderungen von der Area des Regenfalls.

Um diese Schlüsse noch weiter zu prüfen, habe ich ferner untersucht, ob die Grösse der Luftdruckänderung mit dem Gebiete der stärksten Niederschläge in Beziehung stehe. Zunächst wurde die Zeit des Eintrittes des Barometer-Minimums zwischen den 11. und 15. August für eine grössere Zahl von Stationen in Österreich-Ungarn aufgesucht. Es konnte diese Zeit natürlich nur aus den drei täglichen Beobachtungen um 7^h a. m., 2^h und 9^h p. m. ermittelt werden, eine genaue Verfolgung des Fortschreitens des

barometrischen Wellenthals ist daher nicht möglich.[1] Die folgende kleine Tabelle III gibt an, zu welcher Zeit an den verschiedenen Stationen der niedrigste Luftdruck eingetreten ist.

III. Eintritt des Barometer-Minimums.

11. August 9^h p. m.

Ruskberg (SE-Ungarn).

12. August 7^h a. m.

Tarnopol	Lemberg.	

12. August 2^h p. m.

Schässburg	Brzezany	Starawies
Czernowitz	Złozow	Jarosłau
	Krakau.	

12. August 9^h pm.

Wielitzka	Brünn	Tabor
Troppau	Grussbach	Josefstadt
Barzdorf	Kl. Hradisch	Reichenberg
Neutitschein	Iglau	B.-Leipa
Prerau	Polička	Lobositz
Bistritz a. Hostein	Weisswasser	Teplitz
Prag	(Aussig)	(Ostrawitz)

---

[1] Selbst mit Hilfe der Autographen des Luftdruckes zu Ofen, Wien, Kremsmünster ist es nicht möglich, die Geschwindigkeit des Fortschreitens des barometrischen Wellenthales festzustellen. Das Minimum erhielt sich längere Zeit fast unverändert, so dass die präcise Zeit des Eintretens nicht zu ermitteln ist.

Ort	Budapest	Wien	Kremsmünster
Ortszeit des Minimums, 13. August	5^h a. m. circa	$3^h 40^m$ a. m. circa	4^h a. m. circa.
Budapester Zeit	5^h a. m.	$3^h 51^m$	$4^h 20^m$ a. m.

Bei der Unsicherheit der Bestimmung kann man sagen, dass in ganz Ober- und Niederösterreich das Minimum gleichzeitig auftrat, in Ofen sogar noch etwas später.

13. August 7^h a. m.

Pisek	Budapest	Pressburg
Eger	Csakathurn	Güns
Carlsbad	Eperies	Hainburg
Kuttenplan	Neusohl	Wien
Zirnau	Martinsberg	Mödling
Krems	Regensburg	Laibach
Roregg	München	Agram
Linz	Hohenpeissenberg	Knappenberg
Kremsmünster	Leoben	Liescha
Windischgarsten	Gratz	Hochobir
Ischl	Gleichenberg	Klagenfurt
Schafberg	S. Lambrecht	S. Paul
Aussee	Tamsweg	S. Georgen a. L.
Salzburg	Schmittenhöhe	Hüttenberg
Passau	Cilli	Toblach
Landshut	Tüffer	Innsbruck

13. August 7^h am und 14. 2^h p. m.

Taufers	Saifnitz	Möllbrücken

13. August 2^h p. m.

Rudolfswerth	Riva	Augsburg

14. August 7^h a. m.

Marienberg	Bregenz	Fiume

Man ersieht zunächst aus dieser Zusammenstellung, dass die barometrische Welle von Osten und Norden nach Westen und Süden vorgedrungen ist. Es tritt das Minimum im Allgemeinen ein: am 12. um 7^h a. und 2^h p. in Galizien, Bukowina und Nord-Siebenbürgen, um 9^h Abends dieses Tages: in Schlesien, Mähren und Nord-Böhmen, am 13. 7^h a. in West- und Süd-Böhmen, Ober- und Nieder-Österreich, fast in ganz Ungarn, in Steiermark, Kärnthen, Krain, Nord-Tirol und Süd-Bayern bis über München hinaus. Das Sinken des Barometers hatte also am Morgen des 13. gleichzeitig über Ungarn und ganz West-Österreich und Ost-Bayern sein Maximum erreicht. Damit schliesst auch der Barometerfall auf unserem Gebiete, denn nur an wenigen Orten fällt

das Barometer noch am Nachmittag und Abend dieses Tages (13.) und diese liegen in Westen und Süden. Am 14. Morgens erst erreicht der Luftdruck seinen tiefsten Stand zu Bregenz, Marienberg (oberes Vintschgau, Südtirol) und Fiume. Am 14. tritt übrigens ein secundäres Minimum in Süd-Tirol auf, das ein neuerliches Fallen des Barometers bewirkt. Wenn nun auch einerseits bemerkt zu werden verdient, dass die grosse Ausdehnung des Gebietes, über welches am 13. Morgens das Barometer seinen tiefsten Stand erreicht, mit der Zeit der grössten Erstreckung der Regenarea zusammenfällt und beide Gebiete sich theilweise decken. so ist doch wieder zu bemerken, dass der Barometerfall sich auch auf die ganze Südseite der Alpen erstreckt hat, wo wenig oder gar kein Regen fiel, so dass es gewiss voreilig wäre, in dem Regenfall die primäre Ursache des Barometerfalls erkennen zu wollen.

Wir wollen nun neben der Zeit des tiefsten Barometerfalles auch dessen Grösse in Betracht ziehen. Zu diesem Zwecke habe ich die Änderung des Luftdruckes von 7h a. m. des 11. bis zum Eintritt des Minimums aufgesucht. Am Morgen des 11. August zeigt sich noch kein Barometer-Minimum in Österreich, der Luftdruck nimmt aber von NW nach SE hin ziemlich rasch ab. Die folgende Tabelle IV enthält diese Grösse der Luftdruckänderung innerhalb der Pentade vom 11. bis 15. August.

IV. Luftdruckänderung von 7h a. m. des 11. bis zum Eintritt des Barometer-Minimums.

Station		Station		Station	
Hainburg	11·9	Kalksburg	10·4	Neutitschein	9·5
Krems	11·8	Roregg	10·4	Teplitz	9·5
Prag	11·4	Lobositz	10·3	Pilsen	9·4
B. Leipa	11·0	Brünn	10·2	Iglau	9·4
Weisswasser	10·8	Prerau	10·1	Ostrawitz	9·4
Wien	10·7	Kl. Hradisch	10·1	Linz	9·4
Pressburg	10·6	Troppau	10·1	Kremsmünster	9·4
Josefstadt	10·6	Aussig	10·0	Gleichenberg	9·2
Reichenberg	10·5	Reichenau a. Schbg.	10·0	Güns	9·0
Tabor	10·4	Leoben	9·8	Zirnau	8·9
Barzdorf	10·4	Polička	9·7	Krakau	8·8
Grussbach	10·4	Pisek	9·6	Passau	8·8
Mödling	10·4	Bistritz a. H.	9·6	Csakathurn	8·8

Gratz	8·8	Tüffer	7·3	Czernowitz	6·1
Windischgarsten	8·8	S. Georgen, Längs-		Lemberg	6·0
Ischl	8·7	see	7·2	Bregenz	6·0
Martinsberg	8·5	München	7·2	S. Michele	6·0
S. Wolfgang	8·5	Augsburg	7·1	Laibach	5·9
Klagenfurt	8·4	Liescha	7·1	Riva	5·8
S. Georgen	8·3	S. Lambrecht	7·0	Schässburg	5·7
Salzburg	8·1	Neusohl	6·9	Toblach	5·5
Begensburg	8·1	Möllbrücken	6·7	Rudolfswerth	5·4
Landshut	7·9	Jaroslau	6·5	Tarnopol	5·4
S. Paul	7·9	Starawies	6·4	Taufers	5·4
Budapest	7·9	Innsbruck	6·4	Hochobir	5·3 r.
Carlsbad	7·8	Tamsweg	6·4	Złoczow	5·2
Kuttenplan	7·8	Agram	6·3	Brzezany	4·9
Aussee	7·8	Hüttenberg	6·3	Fiume	4·7
Wieliczka	7·7	Eperies	6·2	Saifnitz	4·4
Eger	7·7	Schafberg	6·2 r.	Marienberg	4·4
Cilli	7·3	H. Peissenberg	6·1 r.	Ruskberg	3·6

Den grössten Barometerfall zwischen 12 und 10 Mm. finden wir im Donauthal zwischen Pressburg und Krems, in Nord-Böhmen, Schlesien und Mähren. Im Osten, Süden und Westen des von uns in Betracht gezogenen Gebietes ist er am kleinsten. Der Barometerfall der Bergstationen ist im Verhältniss ihres mittleren Luftdruckes zu dem der Ebene vergrössert worden. Demungeachtet bleibt auch der so reducirte Fall noch geringer als der an ihrem Fuss, wie folgende Beispiele zeigen: Ischl und St. Wolfgang 8·6 Mm., Schafberg 6·2; Klagenfurt 8·4, Hochobir 5·3; München, Augsburg 7·2, Peissenberg 6·1.

Diese Tabelle wurde hauptsächlich angelegt, um die Beziehung des Barometerfalls zu der vorausgegangenen Regenmenge aufzusuchen. Da innerhalb des allergrössten Theiles unseres Gebietes das Barometer-Minimum am 12. Abends oder am 13. Morgens eintrat, konnte als vorausgegangene Regenmenge die am 11. und 12. eingetragene angesetzt werden. So wurden für ganze Länder die folgenden Mittelzahlen erhalten:

V. Barometerfall und Regenmenge der zwei vorausgehenden Tage.

Stationsgruppe	Barometer-fall	Regenmenge am		Summe	Summe des 12. u. 13.
		11.	12.		
Niederösterreich, südl. der Donau	10·7 Mm.	4	39	43	68
Nordböhmen	10·7	0	11	11	25
Westl. Schlesien	10·2	8	23	31	27
Donauthal von Krems bis Passau	10·1	5	38	43	75
Mittel- und Süd-Mähren .	10·0	0	28	28	39
Nördl. Mähren	9·7	10	22	32	25
Westl. Mittel-Ungarn . . .	9 4	2	26	28	46
Nördl. Steiermark	9·3	0	2	2	8
Süd-Böhmen	9·2	3	16	19	36
Salzkammergut	8·5	12	48	60	87
Ost-Galizien	8·3	9	5	14	16
NW-Böhmen	8·2	0	7	7	15
N-Kärnthen	7·3	0	1	1	6
Süd-Baiern	7·1	2	23	25	48
Süd-Steiermark und Krain	6·5	2	8	10	12
Südl. Kärnthen	5·6	0	2	2	4

Diese Tabelle spricht nicht zu Gunsten eines causalen Zusammenhanges zwischen der Grösse des Barometerfalls und dem Betrage der Regenmenge. In Nord-Böhmen fällt das Barometer ebenso stark wie in Niederösterreich, obgleich hier viermal so viel Regen fällt wie dort; im Salzkammergut, dem Centrum der intensivsten Niederschläge fällt das Barometer nicht stärker wie in Ost-Galizien, wo nur wenig Regen fällt, im nördlichen Kärnthen fällt das Barometer stärker als in Bayern, obgleich dort gar kein Regen fällt, hier aber sehr reichlich, ebenso verhält es sich mit Nord-Steiermark gegenüber Süd-Böhmen u. s. w.

Um dieses Ergebniss noch sicherer zu stellen, haben wir nicht für Länder, sondern nach der Grösse des Barometerfalls

Gruppenmittel gebildet, auf Grundlage von Tabelle IV. Die erste Gruppe umfasst die ersten 11 Stationen (Barometerfall 10·9 bis 10·4), die zweite die nächsten 11 (10·4 bis 10·0), die dritte die folgenden 12 (9·8 bis 9·2), die vierte gleichfalls 12 (9·0 bis 8·3), die fünfte die folgenden 12 Stationen (8·1 bis 7·3), die sechste die Stationen St. Georgen in Kärnthen bis Neusohl, dann Innsbruck (mit Haller-Salzberg), Tamsweg, Hüttenberg, Eperies, Hochpeissenberg, im Ganzen 12 Stationen. Die übrigen wurden weggelassen, weil das Barometer-Minimum an denselben zu verschiedener Zeit eintrat. Für die genannten Gruppen wurde dann auch der mittlere Regenfall an den zwei dem Barometer-Minimum vorausgegangenen und den zwei folgenden Tagen abgeleitet. So entstanden die folgenden Zahlen:

Zahl der Stationen	Mittlerer Barometerfall	Regenfall an den 2 Tagen vorher	nachher
11	10·9 Mm.	19 Mm.	28 Mm.
11	10·2	25	16
12	9·5	25	19
12	8·6	42	42
12	7·8	27	26
22	6·7	8	22
Summe 70	—	Mittel 24·3	25·5

Die Regenmenge zeigt auch hier keine Beziehung zur Grösse des vorausgegangenen Barometerfalls. Dem mittleren Barometerfall von 8·6 Mm. ging die grösste Regenmenge voraus, die kleinste ebenso dem grössten wie dem geringsten mittleren Barometerfall.

Interessant ist ferner das Resultat, dass im Mittel von 70 Stationen fast ebenso viel Regen an den zwei dem Barometer-Minimum vorausgegangenen wie an den zwei folgenden Tagen fiel, der Überschuss ist sogar noch zu Gunsten der letzteren zwei Tage. In den einzelnen Gruppen variirt das Verhältniss. Würde der Regenfall das Barometer-Minimum in erster Linie bewirken oder überhaupt stark beeinflussen, so müsste sich im Mittel von 70 Stationen dies doch dadurch herausstellen, dass die Zeit vor dem Minimum den meisten Regen aufzuweisen hätte.

Wir finden also auch durch die Untersuchung der relativ niedrigsten Barometerstände in ihrem Verhältniss zum Regenfall unsere früheren Schlüsse bestätigt. Eine Beziehung zwischen Barometer-Änderung und Regenfall ist kaum hervortretend und der Schluss gerechtfertigt, dass der Barometerfall nicht in erster Linie vom Regenfall abhängt und überhaupt nicht merklich von letzterem beeinflusst wird.

Wohl zu beachten und lehrreich ist das Auftreten der fast regenlosen Zonen auf der S-Seite schon des ersten Alpenzuges[1] und auf der SE-Seite des Erzgebirges (Gruppe NW-Böhmen), während auf den Nordabhängen beider Gebirge grosse Regenmengen fallen. Diese regenarmen Gebiete entsprechen offenbar den Leeseiten der regenbringenden Luftströmungen. Diese hängen aber von der Luftdruckvertheilung ab, und wir erkennen so direct, dass die Luftdruckvertheilung nicht von der Regenvertheilung bedingt gewesen sein kann, sondern umgekehrt.

Wenn die vor einiger Zeit herrschende und auch jetzt noch von einigen hervorragenden Meteorologen vertretene Ansicht, dass die Barometer-Minima durch ausgedehnte Niederschläge erzeugt werden oder wenigstens die Richtung ihres Fortschreitens durch dieselbe bedingt ist, richtig wäre, so hätte das über Ungarn am Morgen des 12. befindliche Minimum sich rasch nach Westen fortbewegen müssen, als an diesem und dem nächsten Tage die Regenarea mit grosser Schnelligkeit sich bis über den Bodensee hinaus ausgedehnt hatte. Das Minimum blieb aber trotzdem stationär und es kam nicht einmal zur Bildung eines secundären Minimums, obgleich in Oberösterreich über dem ganzen Lande von der steirischen bis zur böhmischen Grenze ausser-

---

[1] In Taufers (Pusterthal — Ahrnthal) tritt die föhnartige Trockenheit der Luft vom 10.—12. August bei N 2 bis N 5 ganz besonders hervor.

Tag	10.	11.	12. August.
Mittl. Feuchtigkeit	48	52	45 Procent.

An 12. um 7^h a. m. 34 Pct. Die Temperatur wurde aber nicht bemerkenswerth erhöht. In Südtirol in S. Michele und Berghof ist vom 11. bis 13. gleichfalls grosse Lufttrockenheit bei Nordwinden zu bemerken. Dies alles zeigt von einem beständigen nördlichen Luftstrom, der die Alpen überweht, jedoch zu wenig heftig, um local als Föhn hervorzutreten.

ordentliche Regenmengen fielen (durchschnittlich 106 bis 160 Mm. vom 12. bis 15. August), die eine der grössten Hochfluthen der Donau erzeugten. Wenn solche ausserordentliche Regenfluthen nicht im Stande sind, die Bewegungen einer Barometerdepression zu beeinflussen, oder locale Depressionscentren zu erzeugen, so muss man doch wahrlich die oben angeführte Ansicht als unbegründet verlassen.

Dass die ungeheuren Niederschläge, deren Centrum in Oberösterreich lag, kein locales Depressionscentrum erzeugten, dafür brauchen wir gar nicht einmal den Beleg in einer Isobarenkarte zu suchen. Es zeigt sich dies direct aus dem Regenmangel auf der Südseite der Ostalpen, denn derselbe beweist, dass diese letztere während dieser ganzen Zeit eine Leeseite war, der Luftdruck demnach in der Richtung nach Osten und nicht nach Westen hin eine Abnahme zeigen musste.

Es ist aber nicht meine Ansicht, dass die vorgebrachten Thatsachen den Schluss gestatten würden, dass die Niederschläge überhaupt gar keinen Einfluss auf den Luftdruck haben, ihre Beweiskraft scheint mir nur so weit zu reichen, um mit Bestimmtheit sagen zu können, dass dieselben durchaus nicht in erster Linie bei der Bildung und dem Fortschreiten einer Barometer-Depression in Betracht kommen. Wenn sie bei diesen Vorgängen eine Rolle spielen, so kann dieselbe nur eine untergeordnete sein.

Das Ergebniss meiner Untersuchung ist somit der Hauptsache nach ein negatives. Ich will auch keinen Versuch wagen, das Auftreten des Barometer-Minimums in Ungarn zu erklären. Die Verhältnisse, von denen die Bildung der Depressionscentren abhängen, liegen noch in tiefem Dunkel und es wäre der vorliegende Fall am wenigsten geeignet, dasselbe aufhellen zu wollen. Es fehlen nämlich fast alle Beobachtungen von der Süd- und Ostseite des Depressionsgebietes. Hervorzuheben wäre vielleicht nur mit Bezug auf einige analoge Fälle das Auftreten eines Rückens, hohen Luftdruckes in Südost-Europa bei Fortbestand eines Barometer-Maximums in NW-Europa an jenem Morgen des 12. August, an welchem zuerst das Depressionscentrum in Ungarn zur Beobachtung gelangte.

Eine andere, noch näher liegende und scheinbar minder schwierige Frage bietet sich ausserdem zur Beantwortung dar.

Was war die Ursache der enormen Niederschläge in West-Österreich in den Tagen vom 12.—15. August? Dass dieselben zunächst durch das Barometer-Minimum veranlasst worden sind, welches sich vom 12. bis 13. über Ungarn befand, kann keinem Zweifel unterliegen. Dass die von Nordwesten und Norden dadurch herbeigezogenen Luftmassen über den Bergländern von West-Österreich Niederschläge erzeugen konnten, ist leicht einzusehen. Bemerkenswerth ist aber die enorme Quantität dieser Niederschläge und allerdings auch der Umstand, dass dieselben Windrichtungen, bei denen diese grossen Niederschläge fielen, gewöhnlich wenn sie im Gefolge einer von West nach Ost vorüberziehenden Depression eintreten, meist aufklärenden Himmel und trockenes Wetter bringen. Es scheint hienach, dass nicht die Windrichtungen, sondern die Richtung des Fortschreitens der Depression hiebei massgebend sind, dass der vordere Theil der Depression, im Sinne der Bewegungsrichtung, derjenige ist, in welchem die Disposition zur Bildung von Niederschlägen die günstigste ist, vermuthlich in Folge einer Tendenz der Luft zum Emporsteigen. Wir treffen ja auch diesmal auf der Rückseite der ungarischen Depression, wo doch südliche und südöstliche Winde herrschen mussten, keine oder doch keine bemerkenswerthen Niederschläge, wohl aber hohe Temperaturen. Wenn auch das Minimum vom 12. zum 13. nur kaum merklich noch nach Westen sich fortbewegt hat, so pflanzte sich doch noch der Barometerfall in dieser Richtung und zwar sehr rasch fort, und damit scheinen die Niederschläge eingeleitet worden zu sein. Das Barometer-Minimum im Osten gab den Impuls zu einer aufsteigenden Luftbewegung, die sich rasch nach Westen hin fortpflanzte, ohne dass dabei grössere Luftwirbel und damit neuerliche, wenn auch nur secundäre Barometer-Minima entstanden. Es sprechen manche Beobachtungen dafür, dass es vornehmlich der vorrückende Theil einer Cyklone ist (ohne Rücksicht auf die daselbst herrschenden Windrichtungen), in welcher die Ascensionsbewegung und damit die Niederschläge vorherrschen; die Thatsachen sprechen aber auch dafür, dass letztere nicht die Ursache der ersteren sind, sondern umgekehrt. Damit soll nicht gesagt sein, dass Niederschläge nicht auch im hinteren Theile einer Cyklone eintreten können; dies geschieht aber doch meist nur unter besonderen Umständen,

namentlich durch die Terrainverhältnisse bedingt, wie auf der Nordseite der Alpen.

Die Temperaturvertheilung in den Tagen vom 11. bis 15. August musste der Entstehung reichlicher Niederschläge besonders günstig sein. Während überhaupt im August 1880 der Norden (Norddeutschland, Südskandinavien und Westrussland) durchschnittlich ungewöhnlich hohe Wärme bei grosser Trockenheit hatte, finden wir speciell am Morgen des 12. August folgende Wärmevertheilung: Kopenhagen 19°, Neufahrwasser 20°, Stockholm, Hernösand, Uleaborg 20°, Petersburg 22°, Moskau 21°, Kiew 24°, Tarnopol 21°. Hingegen: Karlsruhe 16°, München 13°, Bregenz, Ischl 12°, Wien 15°.

Die Temperatur war also in Nord-Europa bis über den 60. Breitegrad hinaus viel höher als in Mittel-Europa unter 48° Breite, und wir müssen am 12. August südlich eine gute Strecke über Triest hinaus nach Lesina, Ancona, Neapel gehen, um Temperaturen wie unter dem 60. Breitegrad anzutreffen.

Das vom ungarischen Depressionscentrum veranlasste lebhafte Zufliessen dieser warmen und feuchten Luft von den Ostseeländern her traf auf der Nordseite der Alpen kühle Luftmassen und sie musste so eine besondere Tendenz erhalten über diese kühlere Luft hinwegzufliessen, aufzusteigen und ihren Wasserdampfgehalt reichlich zu condensiren. Das Abfliessen der kühlen unteren Luft nach Süden musste durch die Alpenkette grossentheils gehemmt werden. Die Temperatur steigt mit dem Eintritt der Regen, wenn auch nur langsam. Bei den Regen mit NW-Wind auf der Rückseite einer Cyklone verhält es sich bekanntlich umgekehrt, sie bringen Abkühlung und müssen sich bald erschöpfen, wenn nicht eine neue Depression von Westen nachrückt.

Die grosse Intensität und lange Dauer der Niederschläge zwischen dem 12. und 15. August wird durch die obigen Betrachtungen einigermaassen erklärlich, diese letzteren genügen aber be weitem nicht, die Ursache derselben in vollem Umfange klarzulegen, so dass man sagen könnte, unter diesen Verhältnissen *mussten* gewaltige Niederschläge eintreten. Wir dürften bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse überhaupt höchst selten in der Lage sein, einen solchen Ausspruch wagen zu können. Es hat

auch keines der meteorologischen Witterungsbureau's von Mitteleuropa aus der Luftdruck- und Windvertheilung am 12. und 13. die Prognose auf reichliche Niederschläge gestellt. Es wurde nur bewölktes, kühles Wetter erwartet. Und doch folgten Regenfluthen von seltener Erstreckung und Dauer.

Die Niederschläge vom 12. bis 15. August fielen nicht in Form sogenannter Landregen, wie es sonst gewöhnlich bei so ausgedehnten Niederschlägen der Fall ist, und auch bei den verbreiteten Regen vom 3. und 4. August thatsächlich grösstentheils der Fall war. Wie ich aus mündlichen Mittheilungen in Oberösterreich erfuhr, wie ein im Anhange abgedruckter Bericht aus Linz deutlich ergibt, und die Tabellen am Schlusse es allgemein ersichtlich machen, fielen die grossen Regenmengen vom 12., 13. und 15. August in Form localer Gewitterregen, die aber aller Orten eintraten und rasch aufeinander folgten. Die Tabellen am Schlusse beweisen die ausserordentliche Verbreitung der Gewitter in West-Österreich am 12., 13., 14. und 15., wobei noch sicherlich an vielen Stationen eine Notirung derselben unterlassen wurde, weil diese Gewitter nur mit wenigen Donnerschlägen rasch vorüberzogen. Einige Beobachter bemerken auch zu den Regen der genannten Tage „stille Gewitter". Es muss also eine Tendenz zu einer aufsteigenden Luftbewegung, zur Bildung kleiner localer Wirbel, über ganz West-Österreich damals vorhanden gewesen sein. Die allgemeine Luftströmung aus NW und N war schwach und desshalb für die Gewitterbildung günstig. Die Temperatur war in grösseren Höhen ziemlich warm und gleichmässig, die Windstärke ungewöhnlich klein. Dafür kann ich folgende Beobachtungen anführen und kann hinzufügen, dass auch im Berner-Oberland (in Mürren) die Luft in einer Höhe von über 1600 Meter auffallend milde (selbst bei Nacht) und windstill war.

VI. Temperatur und Winde an drei Bergstationen auf der Nord- und Südseite der Alpen.

	7h	2h	9h	7h	2h	9h	Mittlere Bewölkung
	Temperatur Celsius			Windrichtung			
	Schafberg 1776 Met.						
11	4·4	7·4	5·1	WNW 1	WNW 1	— 0	10
12	5·6	6 3	7·3	WNW 3	WNW 4	W 4	10
13	8·0	9·0	9·1	W 3	W 3	W 5	10
14	9·2	9·4	8·0	— 0	W 4	W 4	10
15	9·4	10·2	9·4	W 2	W 3	W 5	10
	Schmittenhöhe 1935 Met. (Salzburg.)						
11	1·0	5·0	2·0	N	NW	NW	10
12	3·0	5·2	5·0	NW	NW	NW	10
13	6·0	8·0	7·0	NW	NW	NW	10
14	7·1	9 2	6·2	NE	NW	NW	10
15	8·2	9·2	8·0	NW	NW	NW	10
	Hochobir 2043 Met. (Kärnthen.)						
11	0·8	3·5	2·1	NE 5	NE 2	N 4	10
12	3·6	4·6	6·2	NW 3	NW 4	W 5	8
13	7·6	8·5	7·6	SW 6	W 2	SE 4	9
14	5·8	9·5	6·6	N 2	SW 1	NW 2	9
15	6·9	11·5	8·9	NW 3	SW 2	NW 4	8

Der Beobachter am Schafberg notirt sonst hohe Windstärken, auch der Beobachter auf der Schmittenhöhe gibt bei stärkeren Winden der Windbezeichnung einen Index, entsprechend der geschätzten Stärke.

Zur genaueren Erforschung der Beziehungen zwischen Luftdruckvertheilung und Regenfall wäre es von grossem Nutzen, wenn auch die Vertheilung der Niederschläge am 12., 13. und 14. Juni 1880 in Deutschland eine eingehende Bearbeitung fände. Es fielen damals über ganz Deutschland grosse Regenmengen unter dem Einflusse einer fast stationären, aber geringen Barometer-Depression, die sich am 12. und 13. über dem mittleren Nord-Deutschland erhielt. Am 14. Juni hatte sich das Minimum (758 Mm.) nach Osten fortbewegt und befand sich über Posen, der Luftdruck war über Deutschland gestiegen (trotz und unmittelbar nach den grossen und verbreiteten Niederschlägen).

Während sich aber das Minimum schon nach Osten entfernte, traten die bekannten furchtbaren Überschwemmungen in der Oberlausitz ein, die durch andauernde wolkenbruchartige Regengüsse von Sonntag den 13. Nachts bis Montag den 14. Abends hervorgerufen wurden. Heftige Regen erstreckten sich aber zugleich, wie es scheint, über den grössten Theil von Deutschland (auch noch über Böhmen und Schlesien bis nach Wien in Form von Gewittern). Auch hier hat sich das Minimum nicht nach der Regenarea hinbewegt, sondern während der stärksten und verbreitetsten Regen sich in entgegengesetzter Richtung entfernt. Wir haben somit einen einigermassen analogen Fall mit dem von uns behandelten August-Minimum in Ungarn.

Wer hätte die Prognose stellen wollen, dass, nachdem das Minimum sich bereits zwei Tage über Deutschland gehalten, während und unmittelbar nach seinem Abzug nach Osten erst die heftigsten Regengüsse und Überschwemmungen eintreten werden.

Die furchtbaren Regengüsse und Überschwemmungen auf der Südseite der Alpen am 2., 3. und 4. December 1872 bieten ein belehrendes Gegenstück zu der von uns untersuchten Regenperiode vom 12. bis 15. August 1880 auf der Nordseite der Alpen.[1] Sie wurden durch ein tiefes Barometer-Minimum (bei 740 Mm.) veranlasst, das am 2. und 3. sich über der Bucht von Biscaya erhielt und wie es scheint am 4. sich nach NW fortbewegt hatte[2] (dem Pariser Bulletin fehlen die Daten aus Mitteleuropa) und stürmische SE- und S-Winde und heftige Regengüsse in den südlichen Alpenländern zur Folge hatte. Auch auf der Nordseite der Alpen wehten am 2. und 3. stürmische SE-Winde, aber als trockener, heisser Föhn, der sich diesmal in seltener Weise auch über die ganzen Ost-Alpen erstreckte. Dieser Föhnsturm wehte aus der Niederschlagsarea heraus, diese letztere vermochte also auch in diesem Falle nicht ein Barometer-Minimum zu erzeugen.

Das Hochwasser der Donau bei Wien am 20. August 1874, welches mit einem höchsten Wasserstande von 2·79 Met. (Tabor-

---

[1] Siehe Zeitschrift für Meteorologie, VIII. Bd. 1873, p. 8—11.

[2] Die Daten in den Jahrbüchern der k. k. Central-Anstalt für Met.. IX. Bd. 1872, p. 92 sprechen dafür.

brücke) zu den grössten Sommerhochwässern seit 1826 gehörte, wurde durch anhaltende Regengüsse im oberen Stromgebiet veranlasst, welche mir schon damals sehr bemerkenswerth schienen, weil sie bei rasch steigendem Barometer zum grösseren Theil noch im Gebiete eines Barometer-Maximums fielen.

Ich will hier die täglichen Regenmengen einiger Orte in Oberösterreich anführen, sowie den Gang des Luftdruckes.

August 1874	14.	15.	16.	17.	18.	19.
		Regenmenge in Millimeter.				
Alt-Aussee	0	29	31	17	45	2
Ischl	0	30☈	30	14	24	3
Salzburg	12	42☈	29	10	22	1
Kremsmünster	0	20☈	42	6	10	7
Mittel	3	30	33	12	25	3

Gang des Luftdruckes im Mittel der letztgenannten drei Stationen:

Stunde	14.	15.	16.	17.	18.	19.
6^h	721·1	724·5	729·1	728·1	727·9	732·0
2^h	21·1	27·4	28·8	27·4	28·9	32·3
10^h	20·4	28·4	28·6	26·9	30·5	32·5

Es fielen demnach diese grossen Regenmengen bei rasch steigendem Barometer und constant hohem Luftdrucke. Betrachten wir die allgemeine Luftdruckvertheilung an diesen Tagen mit Hilfe der glücklicherweise für diese Zeit schon vorliegenden, so werthvollen synoptischen Karten Hoffmeyer's. Wir sehen am 13. und 14. ein Barometer-Minimum über England (745 Mm.) und hohen Druck in S.-Osten (765). Am Morgen des 15. finden wir ein Minimum (755 Mm.) im östl. Theile Norddeutschlands und treffen auf der Nordseite der Alpen in Folge dessen Nordwest- und Westwinde. Die Niederschläge des 15. fallen bei rasch steigendem Barometer. Am 16. liegen die nördlichen Alpen schon im östlichen Theile eines Barometer-Maximums (765) selbst, die Winde sind westlich und ganz schwach. Eine relative Barometer-Depression (760 Mm.) befindet sich über Dalmatien und Süd-Ungarn. Die Regengüsse des 16., wie es scheint des Hauptregentages, finden also noch im Gebiete eines Barometer-Maximums statt. Am 17. hat sich das relative Minimum (760 Mm., d. i. wohl über dem Normale der betreffenden Gegenden) etwas

nach Osten gezogen und liegt ganz über der Balkanhalbinsel, hoher Druck beherrscht Mittel-Europa, aber ein geringes barometrisches Thal läuft quer durch von NW. nach SE. Am 18. endlich liegen die Alpen wieder ganz am östlichen Rande eines Barometer-Maximums, die Winde sind schwach nördlich und nordwestlich. Trotz des hohen und steigenden Luftdruckes fallen abermals heftige Regengüsse, die erst am 19. nachlassen, als ein Barometer-Maximum von 770 Mm. sich von Westen her unmittelbar genähert hat. Das Wetter bleibt aber auf der Nordseite der Ostalpen auch noch an den folgenden Tagen trüb und regnerisch, obgleich das Maximum anhält und der Druck steigt.

Die Regengüsse vom 15. bis 18. August 1874 sind also dadurch merkwürdig, dass sie zwar durch ein Barometer-Minimum eingeleitet wurden, aber dann grösstentheils und andauernd im Gebiete (wenn auch grossentheils am Rande) eines Barometer-Maximums fielen, bei sehr hohem Luftdruck. Man könnte vielleicht glauben, dass diese Regen blos locale Gewitterregen waren. Dagegen spricht nicht blos ihre Andauer und vornehmlich die Hochfluth der Donau, sondern die Beobachtungen selbst beweisen ihre grosse Verbreitung und Intensität. Die Regen erstreckten sich auf der Nordseite der Alpen wenigstens von Basel bis Wien. In der Nordostschweiz, also schon tiefer in der Area hohen Luftdruckes fielen noch stärkere Regen als im österreichischen Salzkammergut, wie folgende kleine Tabelle nachweist.[1]

Regenfall in der Nordschweiz.

Station August:	14.	15.	16.	17.	18.	19.
Basel	19	27	2	0	0	0
Zürich	2	44R	19	0	9	0
Sils-Maria	0	13	59	11	0	0
Altstätten	2	91	25	0	9	0
Bregenz	4	74	18	0	17	0

Basel, Barometer-Maximum am 16. 7h a.m. +5·4 Mm. gegen das vieljährige Mittel; Zürich detto +5·0; Altstätten detto +5·4.

[1] Das Maximum des Luftdruckes trat in der Schweiz mitten unter den heftigsten Niederschlägen ein.

Auch auf der Südseite der Alpen fielen während dieser Zeit starke Niederschläge, ebenso in Schlesien etc. wie folgende wenige Daten zeigen:

München	7	18	0	8	6	0
Wien	0	5	10	2	1	9

Wien, Barometer-Maximum 16. 9h p. +2·6. (Das zweite und grössere Luftdruck-Maximum vom 19./20. ist hier nicht in Betracht gezogen.)

Bemerkenswerth ist, dass auch während dieser Regen die Temperatur im Norden beträchtlich höher war als auf der Nordseite der Alpen, und dass die nördlichen und nordwestlichen Winde schwach waren.

Ich glaube, dass der Regen (und die noch lange hinaus andauernde dichte Bewölkung im Gebiete des Barometer-Maximums) vom 15. bis 18. August 1874 den deutlichsten Beweis liefert, dass selbst ausgedehnte und heftige Niederschläge keinen erheblichen Einfluss auf den Barometerstand haben, und durchaus nicht im Stande sind, Barometer-Minima zu erzeugen. Sie lehren uns auch, dass es mit unseren Regenprognosen, wenigstens was die Quantität und Ausdehnung der Niederschläge anbelangt, noch sehr schlimm steht, denn welcher Meteorologe der heutigen Zeit hätte beim Heranrücken des Barometer-Maximums und dessen stationärer Lage am 15., 16., 17. und 18. andauernde Regengüsse und Überschwemmungen auf der Nordseite der Alpen prognostiren mögen.

Über die ungeheuren Niederschläge in der Ostschweiz vom 10. bis 12. Juni 1876 hat Herr Billwiller einen lehrreichen Bericht erstattet.[1] In dem Gebiete zwischen dem Bodensee und Zürich fielen an diesen drei Tagen 250—300 Mm. und die Isohyete von 100 Mm. umfasst fast die ganze Nordschweiz. An dem Hauptregentage, den 11. Juni fielen in Zürich 171, in Rorschach 188, in Gäbris 170, in Meersburg und Schwyz 136 Mm. und noch an mehreren Stationen über 100 Mm. Die Regen fielen an den meisten Stationen ziemlich continuirlich vom 10. Juni Abends bis zum Vormittag des 13. Sie erstreckten sich auch über Süd- und Mitteldeutschland, wo aber der 12. mehr Regen gebracht zu haben scheint, als der 11.

Station August:	14	15	16	17	18	19
Castasegna	27	72	0	0	0	0
Cilli	0	0	54	7	12	4
Barzdorf	2	18	0	4	10	1

[1] Schweizerische meteorologische Beobachtungen, XI. Jahrgang.

Nach den synoptischen Karten Hoffmeyer's erstreckte sich am 10. Juni Vormittags ein langes barometrisches Thal (755 Mm.), man kann es nicht anders nennen, quer durch Mitteleuropa von der Nordküste Afrikas bis ins mittlere Schweden hinauf über den 60. Breitegrad hinaus. Der Luftdruck nahm nach West und Ost zu, die Isobaren verliefen im westlichen Europa von Nord nach Süd. Die Temperatur war in den Ostseeländern und noch nach Russland hinein ungewöhnlich hoch, überhaupt im östlichen Europa, hingegen im Westen niedrig, der Meridian von 10° E. v. Gr. bildete ungefähr die Grenzen der beiden Gebiete. Die Winde waren rein nördlich oder nordwestlich. Am Morgen des 11. Juni ist der Luftdruck im Norden und Süden gestiegen, das Barometer-Minimum (755 Mm.) hat sich über die Alpenländer, Österreich und Oberitalien concentrirt. Die Isobaren verlaufen im Westen noch ziemlich genau nordsüdlich. Die Winde sind in Deutschland und der Schweiz nordöstlich und nördlich zum Theil stürmisch, die Abkühlung ist etwas nach Osten vorgeschritten; östlich von 15° E v. Gr. herrscht aber noch hohe Temperatur; ebenso in den Ostseeländern. Die Temperatur nimmt am 11. wie am 10. nach Norden hin gegen die Ostsee zu, und ist unter dem 60. Breitegrad höher als unter dem 45. Am Morgen des 12. Juni besteht nur noch ein Minimum (755) von sehr beschränkter Ausdehnung über Westösterreich und Norddeutschland. Der Luftdruck ist im Westen gestiegen, im Osten gefallen, die Winde sind meist nordwestlich und nördlich, auf der Nordseite der Alpen herrscht stürmischer West. Die Temperatur ist im Westen niedrig, im Osten andauernd hoch. Am Morgen des 13. Juni endlich hat sich das Minimum ausgefüllt. Es herrscht gleichförmiger mittlerer Luftdruck über ganz Mitteleuropa.

Die Regengüsse des 10. bis 12. Juni traten sonach auf der Westseite eines ziemlich stationären Minimums ein bei nördlichen und nordwestlichen Winden. Das Aufsteigen der Luftströmungen an den ersten, ihnen in den Weg tretenden Gebirgszügen der NO.-Schweiz, erklärt zwar die Steigerung der Niederschläge, aber noch nicht ihre ganz ausserordentliche Massenhaftigkeit. Sehr bemerkenswerth ist jedoch, dass auch diesmal, wie in den schon behandelten Fällen vom August 1880 und August 1874 im Norden, von woher die Luft zuströmte, eine viel höhere Temperatur

herrschte als im Süden und am Fusse der Alpenkette. — Die hier betrachteten Niederschläge bieten auch sonst mannigfache Analogien mit jenen auf der Nordseite der Ostalpen im August dieses Jahres. Der Grund ihrer ganz ausserordentlichen Steigerung in den Bodensee-Cantonen dürfte sich aus den vorliegenden Daten kaum völlig enthüllen lassen.

Was den Einfluss der Niederschläge auf den Luftdruck anbelangt, so sehen wir auch hier wieder, dass das Minimum sich nicht nach der Gegend dieser phänomenalen Regengüsse hin bewegt hat, sondern langsam nach Osten sich von derselben entfernte, während im Gebiete der ungeheueren Regen selbst das Barometer stieg. Mit dem Aufhören der Regen am 12. verschwindet auch das Barometer-Minimum. Das spricht also gleichfalls entschieden gegen einen erheblichen Einfluss der Niederschläge auf den Luftdruck.

Merkwürdigerweise fanden fast genau zwei Jahre später (1878) über demselben Gebiete abermals ungewöhnlich heftige Niederschläge statt, welche grosse Überschwemmungen zur Folge hatten. Auch diese Niederschläge hat Herr Billwiller einer Untersuchung unterzogen und ihre Vertheilung kartographisch veranschaulicht. Die Hauptregentage waren diesmal der 2. und 3. Juni. Am 3. Juni allein fielen in einem weiten Umkreis um den Zürichsee über 75 Mm. Regen, an manchen Orten über 100 Mm. (Zürich Sternwarte 137 Mm., Uster 142 etc.) Die Isohyete von 50 Mm. umfasst den grösseren Theil der Nordschweiz. Diese Regenmengen fielen der Hauptmasse nach am 3. von 7^h Morgens bis 7^h Abends, in Zürich regnete es von 7^h—12^h allein 77 Mm.

Betrachten wir die Luftdruckvertheilung, die diesen Niederschlägen vorausging und sie begleitete. Wir benützen dazu die Wetterkarten der deutschen Sternwarte. Am Morgen des 2. Juni lag über Deutschland und der Schweiz ein Barometer-Maximum von 764—765 Mm. Der Luftdruck ist über Mitteleuropa sehr gleichmässig vertheilt, er nimmt nach West wie nach Ost ab. Der Nachmittagsbericht von 2^h sagt noch: Barometer an den deutschen Nordseeküsten gestiegen, Winde im Innern Deutschlands nordwestlich geworden und meist aufgefrischt. Wetter unverändert. (In der Schweiz und Süddeutschland fielen an diesem

Tage schon ansehnliche Regenmengen.) Am Morgen des 3. Juni lautet der Bericht: Die Änderungen im Luftdruck seit gestern sind unbedeutend, die Vertheilung desselben ist noch gleichmässiger und die Atmosphäre noch ruhiger geworden. Die kühle, veränderliche Witterung dauert in Mitteleuropa noch fort etc. Die Karte zeigt, dass der Luftdruck nach N.-West hin abnimmt, die Barometerstände liegen in Süddeutschland zwischen 762 und 761 Mm. Ein Barometer-Minimum lässt sich nicht constatiren. Der Nachmittagsbericht sagt: Barometer in Mitteldeutschland gefallen, im Südwesten langsam steigend. Im Nordwesten Deutschlands heiteres Wetter, in München dauert der Regen fort. Am Morgen des 4. Juni. In Deutschland herrscht bei wenig verändertem Barometerstand stille, veränderliche, doch meist trockene und wärmere Witterung. Über Irland erscheint eine Barometerdepression (755). In Süddeutschland haben gestern starke Regen stattgefunden.

Die grossen Niederschläge in der Nordschweiz und in Süddeutschland werden durch diese Darstellung der Luftdrucksverhältnisse nicht recht erklärlich. Ein Barometer-Maximum geht ihnen voraus. Das Barometer fällt dann vor ihrem Eintreten, hält sich aber noch bei 761. Von einem localen Minimum lässt die Karte kaum etwas ahnen, man müsste es nach den beobachteten Drucken an die deutsch-holländische Grenze verlegen. Während der starken Regengüsse steigt das Barometer langsam. Bemerkenswerth ist, dass an den höheren Stationen der Schweiz Südwind, selbst Föhn notirt wurde. Der Luftdruck ist in der That im Süden der Alpen höher als im Norden. Der bedeutende ausgedehnte Condensationsprocess wird aber dadurch nicht verständlicher. Ich glaube, wir können aus der Vertheilung der intensiven Niederschläge am 3. Juni nur die Lehre ziehen, dass wir gegenwärtig noch ziemlich weit davon entfernt sind, angeben zu können, unter welchen meteorologischen Verhältnissen an der Erdoberfläche reichliche Niederschläge mit einiger Bestimmtheit zu erwarten sind. Wir haben in den vorhergehenden Darstellungen die stärksten und ausgedehntesten Niederschläge unter sehr verschiedenen Verhältnissen der Luftdrucksvertheilung eintreten sehen und zwar mehrfach unter Verhältnissen, wo man sie nach den gegenwärtig herrschenden Theorien nicht erwartet hätte.

Hervorheben wollen wir noch, dass auch die Niederschläge des 3. Juni in der Schweiz und in Süddeutschland kein Barometer-Minimum erzeugt haben, sondern dass sie von einem langsamen Steigen des Druckes begleitet waren, obgleich die allgemein gleichmässige Druckvertheilung und die schwachen herrschenden Winde die günstigsten Bedingungen dazu dargeboten hätten.

In keinem der hier betrachteten Fälle ausgedehnter und starker Niederschläge in Mitteleuropa (12.—15. August 1880, 2. und 3. December 1872, 12.—14. Juni 1880, 14.—18. August 1874, 10.—12. Juni 1876 und 3. Juni 1878) haben wir demnach den von manchen Meteorologen angenommenen Einfluss der Niederschläge auf die Bildung barometrischer Minima wahrnehmen können. Ebenso wenig war zu bemerken, dass die vorhandenen Minima sich nach der Area reichlicher Niederschläge hin bewegten, wir sahen im Gegentheil dieselben sich öfter von derselben entfernen, ohne dass die Regen-Area ihnen folgte. Die Mehrzahl dieser Niederschläge fand bei steigendem Barometer statt, die Regen vom 16. bis 18. August 1874 fielen in einem Barometer-Maximum, wenn auch nicht im mittleren Theile desselben. Alle dargelegten Thatsachen sprechen dafür, dass die Regen unter dem Einflusse präexistirender, d. h. von ihnen unabhängiger, aus anderen Ursachen entstandener Barometer-Minima eintraten, einmal sahen wir sie sogar am Rande einer Area hohen Luftdruckes auftreten und daselbst längere Zeit fortdauern.

Die Hypothese von der Minimum bildenden Kraft der Niederschläge basirt einerseits auf einem theoretischen Fehlschluss, anderseits auf der Beobachtung, dass in der That die Barometer-Minima fast immer von Regenfällen begleitet werden. Nachdem ich schon früher zur Genüge nachgewiesen habe [1], dass die latente Wärme des condensirten Wasserdampfes gar nicht zu einer Temperaturerhöhung der Luft, in der die Niederschläge stattfinden, wirksam werden kann, fällt der theoretische Scheingrund für die Entstehung eines Barometer-Minimums in Folge der Niederschläge hinweg, anderseits habe ich in dieser Abhandlung deutlicher als

[1] Zeitschrift für Meteorologie. Bd. IX. 1874, pag. 293 und Bd. XV, 1880, pag. 320.

früher nachweisen können, dass die Minimumbildung dem Regenfall vorausgeht und letzterer dabei das Bedingte und nicht das Bedingende ist, dass ferner der Regenfall an sich keinen hervortretenden Einfluss auf den Luftdruck hat.

Vielleicht wendet man wieder ein, dass diese aus den Verhältnissen der Niederschläge über dem Lande abgeleiteten Schlüsse nicht beweiskräftig sind für die Minima, die sich angeblich unter dem Einflusse von Niederschlägen über der See bilden. Abgesehen davon, dass die physikalischen Gesetze über der See keine anderen sein können als über dem Lande, steht es jedenfalls schlimm um eine Hypothese, wenn sie sich auf ein Gebiet flüchten muss, wo sie allerdings nicht durch Beobachtungen widerlegt, ebenso wenig aber auch gestützt werden kann.

Es wäre höchst wünschenswerth, dass man die Verhältnisse, unter welchen ausgedehnte und intensive Niederschläge eintreten, zum Gegenstand eingehender Untersuchungen machen würde. — Um sich alle vorgefassten Meinungen fern halten zu können und zugleich eine Garantie dafür zu haben, alle grösseren ausgedehnteren Erscheinungen dieser Art innerhalb einer bestimmten Periode (am besten jener, für welche die Hoffmeyer'schen Karten vorliegen) in Betracht gezogen zu haben, müsste man zum Argument die Regenaufzeichnungen oder noch besser die Pegelstände der grossen Flüsse nehmen und nicht etwa die Barometer-Minima. Es würden zu einer solchen Untersuchung die täglichen telegraphischen Wetterberichte durchaus nicht genügen, denn das Netz der telegraphisch berichtenden Stationen ist nicht dicht genug zum Studium der Vertheilung der Niederschläge oder gar zur Beurtheilung ihrer durchschnittlichen Intensität. Wir sehen dies recht deutlich daraus, dass von den grossen verheerenden Niederschlägen, von denen wir vorhin berichtet haben, in den täglichen Wetterberichten keine Notiz zu finden ist. Es ist dies ganz natürlich, weil jene Zahl von Stationen, welche vollkommen genügt, die allgemeine Vertheilung des Luftdruckes, ja selbst der Temperatur zu constatiren, gänzlich unzulänglich ist, von der Quantität und Ausdehnung der Niederschläge eine richtige Vorstellung zu geben, namentlich im Sommer, wo so häufig ganz locale, aber intensive Niederschläge fallen. Die telegraphisch berichtenden Stationen liegen überdies zumeist in Städten und in der Ebene,

wo die Niederschläge oft ganz unbedeutend sind, während gleichzeitig in den Gebirgen gewaltige Regengüsse und selbst Wolkenbrüche stattfinden. In der That sind die Wolkenbrüche in der Oberlausitz im Juni, jene in Schlesien im August dieses Jahres etc. an den telegraphischen Wetterberichten spurlos vorübergegangen. Hier müssen noch immer die Zeitungsberichte ergänzend zu Rathe gezogen werden. Selbst wenn z. B. Bregenz und Ischl eines Morgens je 50 Mm. Regen melden, so wird dies wenig bedeuten, wenn, wie es zumeist der Fall ist, diese Regen nur den kleinen Umkreis der beiden Stationen trafen, es kann aber auch verheerende Überschwemmungen anzeigen, wenn diese Regen allgemein fielen. Das Netz der telegraphisch berichtenden Stationen wird auch nie so dicht werden können, um den hier angedeuteten Ansprüchen zu genügen, und man wird, wenn man die Vertheilung der Niederschläge studiren will, nothwendig auf die Aufzeichnungen aller Stationen des betreffenden Gebietes zurückgehen müssen, es sind ja selbst diese vielfach noch ungenügend hiezu. — In einer Beziehung könnten die telegraphischen Wetterberichte diesem Mangel einigermassen dadurch abhelfen, dass sie die Pegelstände der Hauptflüsse des Landes an einigen Stationen mit in ihren Morgenbericht aufnehmen würden. Abgesehen von dem grossen praktischen Nutzen, den solche fortlaufende Berichte für das Publikum haben würden, hätten sie auch den Vortheil, dass die grossen Regenperioden und die grossen Niederschläge nicht mehr so spurlos an den internationalen Wetterberichten vorübergehen könnten, wie dies jetzt thatsächlich meist der Fall ist. Man würde Anhaltspunkte gewinnen zum Verfolgen der grossen Niederschläge nach Zeit und Raum, wozu auch die jetzt publicirten internationalen täglichen Beobachtungen bei weitem nicht ausreichen. — Wenn die telegraphischen Wetterberichte für die Landwirthschaft und überhaupt für das Binnenland noch mehr Nutzen bringen sollen als es gegenwärtig der Fall ist, so muss sogleich und mit allem Fleiss an das Studium der Entstehung und der Verbreitung der Niederschläge gegangen werden, aber auf Grundlage eines genügenderen Materials, als es die telegraphischen Wetterberichte allein darbieten. Das Studium der Niederschläge erfordert Eingehen in ein Detail, welches letztere nie bieten können. Haben wir einmal durch solche Detailstudien mehr Einsicht in

die Verhältnisse gewonnen, von denen die Ausbildung verbreiteter stärkerer Niederschläge abhängt, dann werden vielleicht künftig auch die fragmentarischen Andeutungen der telegraphischen Wetterberichte genügen, in Bezug auf die Niederschläge Ähnliches zu leisten, wie man es gegenwärtig schon in Bezug auf Windrichtung und Temperatur zu leisten im Stande ist.

Regenfall vom 11—15. August 1880.

Station	11	12	13	14	15	Zeit [1] der Messg.	11—15	Monats-Summe
				Siebenbürgen.				
Marienbg. (Földvár)	38	0	0	0	—	—	—	—
Hermannstadt	15	3	0	3	—	—	—	—
Schässburg	25	3	0	0	—	—	—	—
Udvarhely	43	1	0	0	—	—	—	—
Maros-Vásárhely	20	0	0	0	—	—	—	—
Bistritz	27	16	6	0	—	—	—	—
Mittel	28	4	1	0	—	—	—	—
				Bukowina a. E. Galizien.				
Czernowitz	1	2	0	0	0	?	3	64
Tarnopol	0	0	0	0	2	7h	2	76
Złozow	34 R	0	0	0	2	8h	36	94
Lemberg	11	0	0 R	0	8 R	7h	19	92
Jaroslav	2	17 R	0	0	1	?	23	67
Starawies	6	9	0	3	0	1h	15	66
Mittel	9	5	0	0	2	—	16	76
				Nord-Ungarn E.				
Pohorella	0	16	9	5	—	—	—	—
Kesmark	0	13	0	0	—	—	—	—
Eperies	1	27	7	8	—	—	—	—
Rosenau	5	10	10	7	—	—	—	—
Kaschau	0	14	3	8	—	—	—	—
Nagy-Mihaly	0	6	23	12	—	—	—	—
Ungvár	0	15	6	19	—	—	—	—
Sárospatak	0	6	20	29	—	—	—	—
Namény	0	29	15	12	—	—	—	—
Tokaj	2	12	29	2	—	—	—	—
Mittel	1	15	12	10	—	—	—	—

[1] Nach einer gefälligen Mittheilung des Herrn Directors Dr. Guido Schenzl gelten die Regenmengen in Ungarn für den betreffenden Tag, an welchem sie eingetragen sind. Die nach Mitternacht bis zum Morgen gefallenen Regen werden früh gemessen und dem Vortage zugeschrieben.

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
			Nord-Ungarn W.					
Ipolyság	0	7	0	11	—	—	—	—
Leva	0	9	4	27	—	—	—	—
Neusohl	0	12	10	11	—	—	—	—
Kremnitz	0	20	12	12	—	—	—	—
Nedanocz	6	13	4	6	—	—	—	—
Privigye	0	24	2	7	—	—	—	—
Trencsin	5	23	0	2	—	—	—	—
Mittel	2	15	5	11	—	—	—	—
			Mittel-Ungarn (Alföld).					
Erlau	2	8	8	7	—	—	—	—
Jenő	0	17	18	7	—	—	—	—
Budapest	12	5	20	27	—	—	—	—
Szolnok	24	10	9	3	—	—	—	—
Kalocsa	0	27	15	0	—	—	—	—
Szegedin	10	20	3	0	—	—	—	—
Makó	7	16	4	0	—	—	—	—
Mittel	8	15	11	6	—	—	—	—
			SE. u. S.-Ungarn.					
Ruskberg	5	8	1	4	—	—	—	—
Oravicza	24	6	0	0	—	—	—	—
Lugos	6	6	2	6	—	—	—	—
Temesvár	27	8	0	0	—	—	—	—
Fünfkirchen	16	17	5	5	—	—	—	—
Essegg	8	48	35	21	—	—	—	—
Brood	20	21	20	9	—	—	—	—
Kreuz	0	10	52	23	—	—	—	—
Agram	10	7	7	0	—	—	—	—
Mittel (1—4)	16	7	1	2	—	—	—	—
(5—9)	11	21	24	11	—	—	—	—
			Mittleres W. Ungarn.					
Kaposvár	0	17	9	12	—	—	—	—
Balaton Füred	0	0	49	0	—	—	—	—
Keszthely	0	0	6	4	—	—	—	—
St. Gotthardt	0	17	6	6	—	—	—	—
Körmend	0	8	12	26	—	—	—	—
Steinamanger	0	28	26	17	—	—	—	—
Bernstein	5	27	3	25	—	—	—	—
Klein Czell	7	18	14	60	—	—	—	—
Bakonybél	0	12	40	20	—	—	—	—
Martinsberg	0	91	15	5	—	—	—	—
Ó Gyalla	9	10	41	1	—	—	—	—

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
Güns	0	36	25	8	—	—	—	—
Ödenburg	4	47	25	1	—	—	—	—
Pressburg	6	54	14	6	—	—	—	—
Mittel	2	26	20	14	—	—	—	—
Hainburg	0	26	34	22	7	6ʰ	89	143
Wien	10	41ꓘ	1ꓘ	1ꓘ	2	7ʰ	55	111
Weissenhof	0	65ꓘ	1	13ꓘ	6ꓘ	7ʰ	85	181
Hadersdorf	0	38	33	5	0	2ʰ	76	156
Kalksburg	1	41	34ꓘ	2	17	2ʰ	95	168
Mödling	1	24	39ꓘ	3ꓘ	1ꓘ	7ʰ	68	131
Guttenstein	17	29	71	9	13	1ʰ	139	214
Reichenau a. Schbg.	2	50	17	9	17	2ʰ	95	157
Mittel	4	39	29	8	8	—	88	157
W.-Galizien u. O.-Schlesien.								
Wieliczka	12	5	1	0	0	7ʰ	18	94
Krakau	5	18ꓘ	0	0	0	10ʰ	23	62
Saybusch	6	9	3	3	0	2ʰ	21	106
Weichsel	11	6	4ꓘ	0	17	7ʰ	38	252
Riegersdorf	2	12	5	0	0	7ʰ	19	200
Schwarzwasser	16	12ꓘ	2	0	0	7ʰ	30	150
Freistadt	0	37	2	3	0	7	42	238
Oderberg	13	15	0	40ꓘ	6ꓘ	7	74	184
Kyowitz	15	6ꓘ	6	50ꓘ	10ꓘ	7	87	223
Mittel	9	13	3	11	4	—	40	175
Westl. Schlesien.								
Wagstadt	6	11	6	6	64	7	93	246
Wigstadl	13	12ꓘ	5ꓘ	0	14	7	44	139
Troppau	9	15ꓘ	7	1	25	7	57	238
Raase	7	14ꓘ	6ꓘ	0	4	7	31	108
Hillersdorf	9	9ꓘ	0	2	8	7	28	79
Würbenthal	17ꓘ	95ꓘ	0ꓘ	1	1ꓘ	7	114	339
Hermsdorf	0	9ꓘ	10	0	18ꓘ	7	37	156
Barzdorf	5	18ꓘ	0<	16ꓘ	4ꓘ	6	43	140
Mittel	8	23	4	3	17	—	55	181
Nördl. Mähren.								
M. Schönberg	0	45ꓘ	0	0ꓘ	10ꓘ	7ʰ	55	120
Römerstadt	4	16ꓘ	0	0	1	7	21	43(?)
Loschitz	0	23ꓘ	0	1	3	7	27	80
Kloster Hradisch	0	6	1	2	16	8	25	120
Prerau	5	14ꓘ	0	2ꓘ	9	7ʰ	30	126
Neutitschein	19	24	6	14	4	7	67	240

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
Althammer	18	18	8	4	1	7	49	276
Ostrawitz	34	9	9	3	10	8	65	432
Bistritz	13	42ꓘ	0	0ꓘ	29	7	84	187
Mittel. .	10	22	3	3	9	—	47	198
Mittl. u. südl. Mähren.								
Brünn	0	19ꓘ	0<	6	12	—	37	146
Grussbach	0	18	6	0	3	7^h	27	97
Feldsberg	0	9ꓘ	23ꓘ	0	0	?	33	87
Pernhofen	0	34ꓘ	1	0	16	7	51	109
Datschitz	0	74ꓘ	4ꓘ	3	11	7	91	180
Iglau	3	41	1	5	5	7	55	106
Polička	0	2ꓘ	44	1	14	—	61	139
Mittel. .	0	28	11	2	9	—	50	116
Mittel- u. Nordböhmen.								
Tabor	1	1ꓘ	25	21	5	8	53	100
Prag	0	9<	1	12	13ꓘ	2^h ?	35	111
Czaslau	0	0	44	6	13	2^h	63	154
Rosic	0	48	0	1	25	7^h	74	154
Josefstadt	0	6ꓘ	11ꓘ	16	20	8^h	53	102
Weisswasser	0	0ꓘ	14	1	20ꓘ	8^h	35	100
B. Leipa	0	0	12ꓘ	1ꓘ	12ꓘ	2^h	25	61
Reichenberg	2	27	7	6	22	7^h	64	128
Mittel. .	0	11	14	8	16	—	50	114
NWestl. Böhmen.								
Bodenbach	0	12	0	0	6	?	18	67
Aussig	0	8	12ꓘ	0	2	7^h	22	62
Lobositz	0	0	12	0	1	2^h	13	45
Teplitz	0	6	0	0	1	8^h	7	27
Karlsbad	0	4	8	2	1	10^h	15	50
Eger	0	4	16	1<	2	10^h	23	75
Kuttenplan	0	19	6	0	0	7^h	26	69
Marienbad	0	0	11	0	0	?	11	58
Mittel. .	0	7	8	0	2	—	17	57
S. u. SW.-Böhmen.								
Pilsen	0	1	1	3	5	8^h	10	61
Taus	0	0	9	6	4	?	19	79
Pisek	1	17ꓘ	37ꓘ	8ꓘ	32ꓘ	8^ha	95	149
Volsov	0	3	20	3	3	7^h	29	82
Bergreichenstein	18	21	10ꓘ	10	11	2^h	70	129
Goldbrunn	3	8	50	9	4	8^h	74	184

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
Rehberg	8	16	10	12	28	7h	74	216
Krumau	0	1	64	9R	6R	?	79	210
Zirnau	0	40R	15R	20R	20R	?	95	171
S. Thoma	0	49	0	1	12	7h	62	184
Mittel	3	16	22	8	12	—	61	146
Donauthal.								
Krems	0	3R	80R	3R	14	8h a	100	163
Aggsbach	9	78	23	22	14	7h	146	194
Isperdorf	2	35	68	3	19	8h	127	241
Roregg	2	63R	17R	3	27	7h	112	185
Gutenbrunn	0	18	13	22	25	7h	78	192
Fahrthof	21	79	26	15	15	?	156	284
S. Florian	3	11	25R	33	8	2h	80	172
Linz [1]	2	26	43R	15	14R	7h	100	170
Munderfing	11	33	82R	1	6	1h	133	242
Passau	0	34	12	19	12	8h	77	150
Mittel	5	38	39	14	15	—	111	199
Salzkammergut.								
Kremsmünster	11	32	19R	4R	41R	7h	107	191
Windischgarsten	15	45	33R	12	43	7h	148	306
Kammer	7	21	15	14	36R	9h	93	222
S. Georgen	4	12	31	7	21	2h	75	291
S. Wolfgang	3	36	55R	14	39	2h	147	365
Schafberg	9	45	76R	19	50R	2h	199	441
Ischl	14	92	42R	64	79R	7h	291	487
Aussee	42	111R	60R	41	88R	8h	342	913
Abtenau	5	36	20R	32R	43R	—	136	349
Salzburg	14	52	39	23	60R	7h	188	414
Mittel	12	48	39	23	50	—	172	398
Nord-Tirol und Pinzgau.								
Innsbruck	2	0	2	23	3	?	30	92
Haller Salzberg	5	2	17	47	9	12h	80	246
Krimml	3	2	4	32	3	?	44	—
Schmittenhöhe	2	2	11	23	19	8h	57	265
Rathhausberg	3	15	6	20	9	Mittag	53	248
Gastein	8	6	17	18	2	„	51	192
Rauris	0	1	6	15	17	2h	39	142
Mittel	3	4	9	25	9	—	50	198

[1] Freistadt........ 1 | 39R | 9R | 21 | 15R | — | 85 | 164

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
Mauterndorf	0	1	0	0	0	Mittag	1	83
Tamsweg	0	0	1	8	2	2ᵇ	11	114
Turrach	0	0	0	0	2	2ᵇ	2	118
S. Lambrecht[1]	0	1	8	1	5	8ᵇ a	15	127
Edelschrott	0	3	20	1	5	7	29	128
Leoben[2]	0	3	11	3	16	7	33	89
Graz	0	0	4	14	0	8	18	117
Gleichenberg	1	12	4	2	3	7	22	110
Mittel..	0	2	6	4	4	—	16	111
Hüttenberg	0	0	7	1	0	?	8	79
Knappenberg	0	0	1	6	2	?	9	123
S. Andrä	0	5	8	2	4	7ᵇ	19	103
S. Paul	0	1	5	9	1	7	16	140
Oberhaag	7	2	13	0	7	2ᵇ	29	107
S. Georgen	0	0	7	5	2	?	14	197
Klagenfurt	0	1	1	9K	1	7	12	181
Kleinkirchheim	0	0	3	1	2	?	6	147
Möllbrücken	0	0	0	8	4	7	12	329
Berg b. Greifenburg	0	0	6	0	0	7	6	157
Maltein	0	0	7	3	0	6	10	113
Heiligenblut	0	0	1	2	0	?	3	43
Mittel..	0	1	5	4	2	—	12	143
Pontafel	0	0	6	12K	0	7ᵇ	18	191
Raibl	0	4	8	1K	0	?	13	178
Saifnitz	0	0	1	4	0	2ᵇ	5	151
Cornat	0	0	2	4	0	7	6	217
Tröpolach	0	0	0	5	2	12ᵇ	7	187
Bleiberg	0	0	0	0	0	—	0	171
Gottesthal	0	0	0	8	0	—	8	140
Hochobir	0	3	0	15	0	7ᵇ	18	122
Unterschäfler Alpe	0	7	0	19K	3	—	29	168
Liescha	0	3	2	9	2	—	16	168
Mittel..	0	2	2	8	0	—	12	169
Neuhaus	0	3	2	10	1	12ᵇ	16	217
Cilli	0	6	(7)<	7K	0	?	20	180
Tüffer	0	4	6<	10K	4	8ᵇ	24	267
Stein	7	0	0	15	0	2ᵇ	22	209
Veldes	0	2	6	4	32	2ᵇ	46	164
Krainburg	0	0	2	7	2	2ᵇ	11	167
Laibach	1	3	8	2	0	2ᵇ	14	238
Rudolfswerth	0	17	1	12K	2	1ᵇ	32	187

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
[1] Judenburg	0	0	6	0	5	8ᵇ a	11	109
[2] Bruck a. d. M.	0	5	6	16	4	2ᵇ	31	103

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
Gradatz	8	22	4	10	3	2ʰ	47	186
Gottschee	0	23	8	19 K	0	2ʰ	50	154
Mittel..	2	8	4	10	4	—	28	196
Brixen	0	0	0	2	0	7ʰ	2	119
Taufers	0	0	9	0	0	7ʰ	9	117
Toblach[1]	0	0	4	0	0	?	4	112
S. Martin	0	0	0	3	0	2ʰ	3	140
Marienberg	0	0	0	14	0	2ʰ	14	91
Bozen	0	0	2	0	0	7ʰ	2	136
Weissenstein	0	0	2	0	0	7ʰ	2	118
S. Michele	0	0	0	0	0	7ʰ ?	0	76
Berghof	0	0	0	0	0	7ʰ ?	0	91
Coredo	0	0	0	0	0	7ʰ	0	96
San Lorenzo	0	0	1	0	3	?	4	107
Tione	0	0	2	0	0	?	2	100
Riva	0	2 K	1 K	5	0	—	8	110
Ala	0	0	0	17	0	2ʰ	17	144
Mittel..	0	0	2	3	0	—	5	111
Bayern.								
Eggenfelden	3	12	1	2	1	8ʰ am	19	139
Metten	2	25	0	4	0	„	31	142
Landshut	2	16	0	8	3	„	29	80
Regensburg	0	9	3	8	1	„	21	94
Ingolstadt	1	11	2	2	0	„	16	62
Dillingen	0	6	2	8	13	„	29	81
Mittel..	1	13	1	5	3	—	24	100
Traunstein	7	36	15	13	1	8ʰ am	72	215
Rosenheim	3	25	31	2	9	„	70	225
München	0	15	30	0	7	„	52	184
Augsburg	0	14	25	1	8	..	48	112
Mittel..	2	23	25	4	6	—	60	123
Peissenberg	0	9	37	0	0	8ʰ am	46	121
Kempten	0	1	50	1	0	„	52	143
Memmingen	0	2	39	2	0	„	43	140
Lindau	0	0	38	4	0	„	42	125
Bregenz	0	0	67	2	0	7ʰ am	69	217
Mittel..	0	2	46	2	0	—	50	149

[1] Lienz .... | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | ? | 0 | 109

Station	11	12	13	14	15	Zeit der Messg.	11—15	Monats-Summe
Schweiz.								
Altstätten	0	0	28	5	0	—	33	124
Trogen	0	0	30	5	0	—	35	158
Zürich	0	0	9	0	0	—	9	151
Basel	0	0	6	0	0	—	6	137
Neuenburg	0	0	0	0	0	—	0	132
Genf	0	0	0	0	1	—	1	86
Altdorf	0	0	9	13	0	—	22	139
Sils Maria	0	0	1	1	0	—	2	72
Lugano	0	0	0	0	0	—	0	241

Station	11	12	13	14	15	16	Zeit der Messg.	11—15
Sachsen.								
Zittau	0	0	9	11	18	0	7ʰ am	38
Bautzen	1	16	1	3	8	4	"	29
Hinterhermsdorf	2	9	0	2	6	0	"	19
Königstein	3	2	8	5	13	5	"	31
Schandau	2	1	12	2	8	0	"	25
Mittel	2	5	6	5	10	2	—	28
Dresden	2	5	4	1	6	2	7ʰ am	18
Tharand	0	12	14	0	8	34	"	34
Grüllenburg	4	8	13	7	23	14	"	55
Döbeln	7	9	3	9	9	15	"	37
Gorisch	2	6	4	15	1	15	"	28
Hubertsburg	4	5	3	4	2	0	"	18
Zwenkau	9	16	8	6	2	7	"	41
Leipzig	7	10	24	6	1	19	"	48
Mittel	4	9	9	6	7	13	—	35
Altenberg	2	24	9	3	16	27	7ʰ am	54
Annaberg	0	9	22	10	24	15	"	65
N. Pfannenstiel	2	16	55	20	30	23	"	123
Rehefeld	5	22	18	3	21	42	"	69
Reitzenhain	3	21	18	3	21	14	"	66
Oberwiesenthal	1	27	7	2	12	3	"	49
Georgengrün	5	30	32	7	40	25	"	114
Elster	0	14	23	14	6	15	"	57
Mittel	2	20	23	8	21	20	—	75

Station	11	12	13	14	15	16	Zeit der Messg.	11—15
Freiberg	10	0	15	2	10	28	7h am	37
Chemnitz	2	6	17	1	13	32	„	39
Griessbach	3	23	57	13	15	5	„	111
Zwickau	5	3	45	37	4	8	„	94
Plauen	2	10	26	0	2	8	„	40
Mittel..	4	8	32	11	9	16	—	64

Ergänzende Berichte über den Regenfall und die Überschwemmungen vom 12. bis 15. August.[1]

a) **Böhmen, Mähren, Schlesien.** Die Überschwemmungen dieser zweiten Periode haben mehr Gegenden umfasst, als die der Periode vom 4. bis 5. August. Am ärgsten wurde Mähren und Schlesien wieder betroffen.

Roznau. Am 12. Vormittags brachte anhaltender Regen das Wasser rasch auf 60 Ctm., es fiel aber bis Abends wieder.

Troppau. 13. August Mittags. Das Wasser steigt rapid, die Oppa steht schon um $1^1/_2$ Fuss höher als beim vorwöchentlichen Hochwasser. $2^1/_2{}^h$ p. m. Die Oppa steigt noch immer und hat einen Stand erreicht, wie seit vielen Jahren kein ähnlicher beobachtet wurde. Ausgedehnte Überschwemmungen. 11^h Nachts. Das Wasser fällt allmälig.

Wolkenbruch in Würbenthal am 13.

Prag. 13. Bei Hlinsko ist ein Wolkenbruch niedergegangen, grosse Überschwemmung. Eisenbahnverkehr unterbrochen.

Lundenburg. 15. Die Thaya ist seit gestern rapid gestiegen. Bei Deutsch-Jassnig ist heute eine kleine Eisenbahnbrücke eingestürzt.

Mährisch-Weisskirchen. 15. 11^h a. m. Die Nordbahnstrecke Schönbrunn-Stiebnitz, respective Stauding, ist in Folge eines Wolkenbruches durch den neuerlichen Austritt der Oder

[1] Nach Zeitungsberichten und Mittheilungen der Beobachter der k. k. C. A.

überschwemmt. Die Niederung zwischen Schönbrunn und Standing ist mehrere Kilometer weit überschwemmt.

Leitmeritz. 16. 9^h a. m. Die Elbe ist hier seit gestern Abends um 4′ gestiegen, ein weiteres Steigen wird befürchtet.

Prag. 16. Der Wasserstand der Moldau ist im Sinken; von Budweis wird aber berichtet, dass der Fluss heute Nacht theilweise über die Ufer getreten.

Troppau. Das am 13. eingetretene zweite Hochwasser hat alle Überschwemmungen der letzten zwei Decennien an Ausdehnung und Gefährlichkeit weit übertroffen. Die Überschwemmung dehnte sich diesmal über das ganze Oppathal aus, Jägerndorf und die tiefer gelegenen Stadttheile Troppau's waren inundirt und viele Quadratmeilen Ackerlandes in Österr.- und Preuss.-Schlesien in einen See verwandelt, welcher sich von Jägerndorf bis zur Einmündung der Oppa in die Oder in ansehnlicher Breite erstreckte.

Karlsbrunn (Kurort bei Engelsberg in Schlesien). Um Mittag des 12. heftige Regengüsse. Verheerende Überschwemmung der Oppa.

Müglitz. 14. August. Wolkenbruch, Überschwemmung.

Troppau. Am 15. Früh 5^h ging um Wagstadt und Königsberg ein Wolkenbruch nieder, welcher in der Umgebung dieser Orte furchtbare Verheerungen anrichtete.

Oberlausitz und Oberschlesien. 14. u. 15. August Wolkenbrüche im Gebiete der Neisse und Queiss.

Prag. 17. August. Aus Melnik und Tabor wird ein neuerliches Anschwellen der Elbe und Luznic gemeldet.

b) **Niederösterreich.** Wien. In der Nacht vom 12. zum 13. ging bei Rekawinkel (ebenso in Hochrotherd und Breitenfurth) ein Wolkenbruch nieder. Überschwemmung des Wienflusses in Purkersdorf, der Liesing u. s. w. — Die Wien stieg in Folge der Regengüsse in den Thälern ihres Oberlaufes am Vormittag des 15. abermals beträchtlich, sank aber bald wieder.

St. Pölten. Überschwemmung der Traisen am 12.

Kirchstetten. 15. August 2^h Nachm. In Folge eines heftigen Wolkenbruches ist der Rieselbach ausgetreten und hat den Ort gleichen Namens zum Theil unter Wasser gesetzt.

Amstetten. Der Wolkenbruch vom Freitag den 13. hat auch in Amstetten und Umgebung grosse Verheerungen angerichtet. Der Verkehr mit Grein ist unterbrochen.

c) **Oberösterreich.** Linz. 13. Bereits um 11^h a.m. verdüsterte sich der Himmel. Es begann zu regnen und fuhr so fort, bis um 5^h Nachm. ein Gewitter mit wolkenbruchartigem Regen zum Ausbruche kam. Fast zwei volle Stunden währte das Unwetter ohne Unterbrechung.

Linz. 14. 1^h p. m. Gestern Nachmittags und Nachts sind in ganz Oberösterreich Wolkenbrüche und Sturzregen niedergegangen. Überall gab es Überschwemmungen. Der Regen währt am 14. fort; das Wasser steigt neuerdings, nachdem es schon gefallen war.

Linz. 15. Gestern und heute kamen zahlreiche Berichte über Überschwemmungen in der ganzen Provinz. Heute Mittags hat sich die Lage etwas gebessert, doch hält der Regen an. 8^h Abends. Wasserstand der Donau 302 Ctm., im Steigen begriffen. Die neuesten Depeschen aus Passau melden neuerliches Hochwasser, ebenso die Nachrichten aus der Provinz. Nachmittags trat wieder heftiger Regen ein im ganzen Umkreise, Bäche und Flüsse schwellen von Neuem an. Dichter Wassernebel hüllt zeitweilig alles ein.

16. 9^h a. m. Seit Mitternacht hat es nicht mehr geregnet, der westliche Himmel hat sich theilweise aufgeheitert, doch droht noch immer Regen. In der Greiner Gegend ging gestern ein neuerlicher Wolkenbruch nieder. Der Verkehr mit Mauthhausen ist unterbrochen. 11^h a. m. Eingeholte telegraphische Berichte aus Innsbruck, Salzburg, Nürnberg, Passau melden Aufheiterung und Aufhören des Regens. 7^h Abends. Seit Mittag hat sich auch hier der Himmel aufgeheitert. Wasserhöhe 322 Cent.; in Passau schon leichtes Sinken eingetreten. In Kleinmünchen ist die Traun noch gestiegen.

Den Aufzeichnungen unseres Beobachters in Stadt Linz, Herrn Statthaltereirathes Dr. Carl Schiedermayer, entnehmen wir noch Folgendes:

Linz. 13. August 5—6$^1/_2{}^h$ p. m. Entferntes Gewitter in NW mit Wolkenbruch, der Haselbach an der Landstrasse von

Linz nach Krumau wurde zum tobenden Wildbache, der grosse Verheerungen verursachte. Das Wasser drang in mehreren Häusern durch die Fenster ein. Zur selben Zeit ging auch in der Stadt Linz ein Wolkenbruch nieder, der gleichfalls viel Schaden anrichtete. Wolkenbruchartige Gussregen kamen auch in der Gegend von Prägarten, Kreuzen und Gallneukirchen vor, die an diesen Orten vorüberfliessenden Bäche (Aist, Gusenbach) traten aus ihren Ufern und richteten Zerstörungen an.

14. Vormittags. Abermals heftiger Gussregen im Haselgraben. 2^h p. m. fernes Gewitter in West.

15. 3^h 30′ p. m. nahes Gewitter aus NW, der Blitz schlägt in den Blitzableiter des neuen Schulgebäudes in der Gemeindestrasse, das Gewitter zieht über die Stadt nach SE. Der Blitz schlägt in ein Bauernhaus ohne zu zünden. 4^h p. mt bildet sich in NW. abermals ein Gewitter, der Blitz schläg. in ein Zimmer des Gasthauses in S. Magdalena (1 Stunde nördlich von Linz) ohne besonderen Schaden anzurichten. Neben dem Gasthause steht eine grosse, mindestens 800jährige Linde.

16. Überschwemmung der Traun in Kleinmünchen. Wasserstand 30 Ctm. über jenem des Februars 1862.

Wels. Am 12. war die Traun schon stark gestiegen. Am 13. erreichte sie bis 6^h Abends 260 Ctm. über das Normale. Überschwemmung. Am 14. ist die Traun hier wie in Gmunden wieder gefallen. Die Regengüsse dauern aber fort. Am 16. 4^h Morgens steigt das Wasser neuerdings und um 11^h erreichte die Traun hier einen Stand von 3 Met. über das Normale. Verheerungen hier und in der Umgebung. Um 3^h Nachm. begann das Wasser wieder zu sinken. In Kleinmünchen wurde der höchste Wasserstand erst am Abend des 16. erreicht, fiel aber bis zum Morgen des 17. um 1 Fuss.

Riedau, Innviertel. Am 13. Wolkenbruch zwischen Audorf und Lambrechten, wie noch nie erlebt. Mehr als einen halben Meter hoch brausten die Wässer über Wiesen und Felder, Alles mit sich fortreissend. Überschwemmungen, Störungen des Bahnbetriebs.

Steyer. 15. 9^h Abends. Die Enns und Steyer sind neuerdings rapid gestiegen, nachdem selbe vorgestern (13.) zu einer seit 1862 nicht mehr erreichten Höhe angeschwollen waren. Weiteres Steigen ist durch die heute avisirten Wolkenbrüche im Hochgebirge und das auch hier fortdauernde Regenwetter wahrscheinlich.

Ischl. 13. 10^h Abends. Wasserstand der Traun 180 Ctm. Überschwemmung. Der Regen dauert an. Die Verbindung mit Wien über Aussee wie über Ebensee ist unterbrochen. Jetzt herrscht heftiger Regen und Gewitter. 15. Mittag. Trotz der Regengüsse die Traun etwas gefallen. Die Überschwemmung erreichte in Aussee eine Höhe, wie sie seit 50 Jahren nicht beobachtet wurde, in Ischl ist ein solcher Wasserstand seit 25 Jahren, in Gmunden seit 18 Jahren nicht vorgekommen. Abends 7$^1/_2{}^h$. Die Traun steigt wieder. Der Gmundnersee ist ausgetreten, Ebensee steht grösstentheils unter Wasser. Auch Hallstatt ist überschwemmt. Der Regen dauert an. 16. Überfluthung grösser als am Freitag, Wasserstand über 190 Ctm. Grosse Überschwemmung. Gestern Abends, nachdem Nachmittag der Regen aufgehört und die Sonne ausgeschienen hatte, wieder tosendes Gewitter. Bis 8^h Abends (16.) war das Wasser wieder auf 180 Ctm. gefallen. Regen hat aufgehört.

Der Grundelsee. Der See hat am 14. einen Wasserstand erreicht, der jenen des Jahres 1829, von welchem noch Gedenktafeln erzählen, übertrifft.

Unterach am Attersee. 15. Der See ist seit zwei Tagen durch anhaltenden Regen um mehr als einen Meter gestiegen, was bei 3 Klm. Breite und circa 20 Klm. Länge ganz enorm erscheint. Am Abend (15.) erhob sich plötzlich ein stürmischer, von wolkenbruchartigem Regen und Gewitter begleiteter Nordwind und staute den See so an, dass Unterach zum Theil überschwemmt wurde.

Gmunden. 14. 9$^1/_2{}^h$. Der See hat die Wasserhöhe von 1862 erreicht.

Zur Frage nach der Natur der galvanischen Polarisation.

Von Prof. **Franz Exner.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

Die Ansichten über die Natur der galvanischen Polarisation, welche ich in einer vor längerer Zeit erschienenen Arbeit [1] ausgesprochen habe, führten zu Consequenzen, die in mancher Richtung mit den bisherigen Anschauungen in Widerspruch traten. Gegen die Richtigkeit einiger dieser Folgerungen ist in jüngster Zeit von Beetz [2] Einsprache erhoben worden und ich will im Folgenden in kurzer und rein sachlicher Darstellung auf diese Einsprache erwidern.

I.

Da meine Versuche mich dahin führten, den Polarisationsstrom als durch die Wiedervereinigung der an beiden Elektroden ausgeschiedenen Jonen hervorgebracht zu betrachten, so konnte ich die ältere Ansicht nicht als richtig anerkennen, wonach einem jeden Metall, wenn es mit einem bestimmten Gase bedeckt ist, auch eine bestimmte und constante Grösse der „Polarisation" zukäme, und wonach die Gesammtpolarisation eines Voltameters durch Addition der für beide Elektroden geltenden Polarisationen gefunden würde. Ich habe vielmehr die Ansicht vertreten, dass einem gasbedeckten Metalle, z. B. Platin in Wasserstoff, überhaupt keine bestimmte Polarisation zukommt, sondern dass deren Werth wesentlich davon abhängt, in welcher Weise dieser Wasserstoff im Voltameter verwendet wird. Steht dem mit

---

[1] Über die Natur der galv. Pol. Wiener Akad. LXXVIII. Juli.
[2] Münch. Akad. 1. Mai 1880 und Wied. Ann. X. 348.

Wasserstoff bedeckten Platin, als zweite Elektrode z. B. Kupfer in Kupfervitriollösung gegenüber, so erhält man bei Verbindung beider Elektroden einen Polarisationsstrom, der seine Entstehung der Reduction des Kupfers durch den Wasserstoff verdankt; ist die zweite Elektrode aber Silber in Silbernitratlösung, so reducirt der Wasserstoff das Silber. Da diese beiden Reductionen thermisch nicht gleichwerthig sind, so erhält man auch in beiden Fällen eine verschiedene elektromotorische Kraft der Polarisation, obgleich beide Male die eine Elektrode Platin in Wasserstoff und die andere eine sogenannte unpolarisirbare ist.

Ich habe daraus den Schluss gezogen, dass die Bestimmung der Polarisation nur einer Elektrode als einer Constanten gar keinen Sinn hat, einen Schluss, den ich auch heute noch vollkommen aufrecht erhalten muss. Ich muss es immer noch für ein ganz müssiges Beginnen halten, die Polarisation des Platins in Wasserstoff bestimmen zu wollen, da dieser Werth, für sich allein betrachtet, inhaltslos, in Verbindung mit der Polarisation einer zweiten Elektrode aber ganz variabel ist.

Da eine grosse Zahl älterer Versuche zur Bestimmung dieser Polarisation an nur einer Elektrode vorlag, so glaubte ich mich zu der Bemerkung bemüssigt, dass diese Methode mit Nothwendigkeit zu falschen Resultaten führt; ich sagte: „das Vorstehende genügt auch zur Charakterisirung der so oft angewendeten Methode zur Bestimmung der Polarisation in nur einem Gase, z. B. des Platins in Wasserstoff dadurch, dass der Sauerstoff zur Oxydation der zweiten Elektrode verwendet wird; es ist für den Werth der Polarisation aber keineswegs gleichgiltig, welches Metall oxydirt, respective bei Bildung der Polarisation wieder reducirt wird". Herr Beetz citirt diesen Satz und fügt hinzu: „Ich kann nicht finden, dass Herr Exner sich von der Richtigkeit dieses Satzes auf experimentellem Wege überzeugt hat; es scheint nicht so". Ich muss bekennen, dass diese Äusserung mich nicht wenig überrascht hat, da meine ganze, oben citirte Abhandlung über die galvanische Polarisation eigentlich nichts ist, als der experimentelle Beweis dieses Satzes. Ich verweise diesbezüglich nur auf die Bestimmungen der Polarisation von Platinelektroden in Lösungen von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$, ferner in Lösungen von $Cu(NO_3)_2$,

$Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$ und $Fe(NO_3)_2$. Bei den erstgenannten z. B. hat man als Resultat der Elektrolyse einerseits Platin in O und H_2SO_4, anderseits Cu in $CuSO_4$ oder Platin in O und H_2SO_4 an der einen, Zn in $ZnSO_4$ auf der anderen Seite. Nach der Methode der einseitigen Bestimmung der Polarisation, wie sie von Beetz[1] auch jüngst noch zur Bestimmung der Contactwirkung zwischen Gasen und Metallen benutzt wurde, müsste in diesen beiden Voltametern die Grösse der Polarisation dieselbe sein, da ein jedes von ihnen aus Platin in Sauerstoff gegenüber einer unpolarisirbaren Elektrode (Cu in $CuSO_4$ oder Zn in $ZnSO_4$) besteht.

Diese Gleichheit besteht aber keineswegs; dasselbe Verhalten zeigen auch die Voltameter mit den oben genannten salpetersauren Salzen zwischen Platinelektroden.

Ausserdem habe ich auf p. 21 der betreffenden Abhandlung eine kleine Tabelle zusammengestellt, um zu zeigen, dass die Polarisation einer Substanz in einem bestimmten Gase keine constante ist. Dieser Nachweis wurde durch die Elektrolyse der Wasserstoffsäuren geliefert. Es scheint mir demnach der oben citirte Satz — ganz abgesehen von allen anderen Versuchsergebnissen in der betreffenden Abhandlung — experimentell sehr wohl begründet.

Da dieser Satz einerseits mit den bisherigen Ansichten in Widerspruch steht, andererseits aber, wie Herr Beetz zugibt, ein fundamentaler ist, so hat es Herr Beetz selbst unternommen, eine experimentelle Prüfung desselben durchzuführen; wenn diese Prüfung verneinend für den Satz ausfiel, so liegt das nicht so sehr am Satze, als, wie ich gleich zeigen will, an der Art der Prüfung.

Die Methode des Herrn Beetz[2] war im Principe die folgende. Der Strom der primären Kette geht durch ein Voltameter, dessen Elektroden *A* und *B* sich in getrennten Gefässen befanden; die Flüssigkeiten dieser Gefässe communicirten mit einander durch einen mit angesäuertem Wasser gefüllten Bügel. Das Gefäss der Elektrode *A* war ausserdem noch durch einen zweiten der-

[1] Münch. Akad. 4. Mai 1878.
[2] Wied. Ann. X. pag. 367.

artigen Bügel mit einem Gefässe Z verbunden, in welchem sich Zinkvitriollösung und eine amalgamirte Zinkplatte befand. Ist der primäre Strom geschlossen, so scheiden sich die Jonen an den Platten A und B ab; um nun die Polarisation der Platte A zu finden, verband Herr Beetz diese Platte mit der Erde, die Zinkplatte des Gefässes Z mit dem Elektrometer und beobachtete den Ausschlag. War die Platte A z. B. aus Platin und durch die Elektrolyse mit Sauerstoff bedeckt, so entsprach dieser Ausschlag dem Werthe $Z|Pt_0$, d. h. der Kraft der Combination Zink in Zinkvitriollösung und Platin, mit Sauerstoff bedeckt in angesäuertem Wasser. War ausserdem noch vor Beginn der Elektrolyse der entsprechende Werth $Z|Pt$ beobachtet, so ergab die Differenz $Z|Pt_0—Z|Pt$ den gesuchten Werth $Pt|Pt_0$, d. h. die Spannungsdifferenz zwischen reinem und mit Sauerstoff bedecktem Platin in Wasser.

Um nun meinen Satz von der unbestimmten Bedeutung des Werthes Pt_0 zu widerlegen, verfährt Herr Beetz wie folgt: es bleibt die Platte A aus Platin in H_2SO_4, die Platte B dagegen wird gebildet einmal aus Pt in H_2SO_4, dann aus Zn in $ZnSO_4$, Cu in $CuSO_4$ oder Ag in $AgNO_3$. In jedem dieser Fälle wird A zur Erde geleitet und die Zinkplatte des Gefässes Z mit dem Elektrometer verbunden. Es zeigt sich nun das wenig überraschende Resultat, dass die beobachteten Werthe untereinander gleich sind. Daraus zieht nun Herr Beetz den Schluss, dass die Polarisation einer Platinplatte immer dieselbe ist, derselben „mag als andere Elektrode wieder eine Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure, eine Zinkplatte in Zinkvitriollösung, eine Kupferplatte in Kupfervitriollösung oder eine Silberplatte in Silbernitratlösung gegenüberstehen, und zwar gilt das sowohl für die Polarisation durch Sauerstoff als für die durch Wasserstoff".

Dieser Schluss ist nun ein arger Trugschluss; denn bei all diesen Versuchen ist der polarisirten Platinplatte als andere Elektrode immer dieselbe gegenübergestanden, nämlich die mit dem Elektrometer verbundene Zinkplatte des Gefässes Z. Das ist doch wohl selbstverständlich, dass, wenn von drei mit einander verbundenen Zellen (Z, A und B) die mittlere (A) zur

Erde und die linksseitige (*Z*) zum Elektrometer geleitet wird, dann der Ausschlag derselbe bleibt, es mag das rechtsseitige Gefäss *B* enthalten, was es wolle. Nicht in dem Gefässe *B*, sondern in *Z* hätten Metall und Flüssigkeit variirt werden müssen; und wo dies von Herrn Beetz (zu anderem Zwecke) geschah, [1] da zeigte sich auch sofort der geänderte Werth der Polarisation, wenn auch im Gefässe *A* alles constant blieb.

Was Herr Beetz bei seiner Versuchsanordnung thatsächlich gemessen hat, das ist die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes, und zwar je nachdem das Platin desselben mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff beladen ist. In meiner Arbeit über die inconstanten Elemente [2] habe ich ganz gleiche Messungen ausgeführt und gezeigt, dass die Inconstanz zum Beispiel beim Smee'schen Elemente eben daher rührt, dass das Platin mehr oder weniger mit Sauerstoff oder mit Wasserstoff bedeckt ist. Für die äussersten Grenzen hat sich theoretisch wie experimentell ergeben $Zn|Pt_o = 2 \cdot 15$ und $Zn|Pt_h = 0 \cdot 73$ (Daniell $= 1$).

Bildet sich am Platin nebst Sauerstoff auch H_2O_2, so kann ersterer Werth noch höher steigen; enthält aber die Flüssigkeit am Platin Spuren von $ZnSO_4$, so sinkt der Werth $Zn|Pt_h$ noch unter $0 \cdot 73$. Die Zahlen des Herrn Beetz halten sich fast durchwegs etwas über $2 \cdot 15$, respective unter $0 \cdot 73$, was sich einerseits aus der starken, zersetzenden Batterie, andererseits aus dem Umstande erklärt, dass das Zn schon von vorneherein in eine concentrirte Lösung von $ZnSO_4$ tauchte, eine Diffusion dieser Lösung zum Platin demnach, wenn auch nur spurenweise, wohl stattfinden konnte.

Immerhin hätte es Herrn Beetz doch auffallen müssen, dass die eingeschlagene Methode ihn zu dem Werthe $Pt|Pt_0 = 1{\cdot}01$

---

[1] Vgl. die Tabelle in der Arbeit des Herrn Beetz, p. 357. Die Werthe, welche er erhielt, je nachdem sich in *Z* Zn in $ZnSO_4$ oder Cu in $CuSO_4$ befand (die Werthe 2·16, 0·52, resp. 1·29, — 0·34), stimmen gut mit den aus diesen Combinationen berechneten überein. Wären die Flüssigkeiten ganz frei von Sauerstoff gewesen, so müssten diese Werthe 2·15, 0·73, resp. 1·17, —0·25 sein.

[2] Wiener Akad. LXXX. Dec. 1879.

führte, während doch reines Platin gegen sauerstoffbedecktes in augesäuertem Wasser vollkommen indifferent ist, und zwar nicht nur nach meinen, sondern auch nach des Herrn Beetz[1] eigenen Beobachtungen.

Nach alledem muss ich bei meiner ursprünglichen und sehr wohl begründeten Ansicht beharren, dass die Polarisation einer Elektrode, etwa durch ein Gas, überhaupt keine constante Grösse ist, und dass demzufolge alle Methoden, die darauf abzielen, diese Polarisation einseitig zu bestimmen, principiell falsch sind.

II.

Ich komme nun zur Besprechung eines anderen Punktes, in Bezug auf welchen meine und des Herrn Beetz Ansichten auseinandergehen. Ich habe auf Grund der chemischen Theorie die Meinung ausgesprochen, dass der positive Pol eines Elementes, insolange er selbst nicht chemisch verändert wird, auch nur die Rolle einer Ableitung spielt, sonst aber in keiner Weise an der Elektricitätsentwicklung betheiligt ist! Dementsprechend muss es z. B. beim Smee'schen Elemente gleichgiltig sein, ob der positive Pol aus Platin, Kupfer oder Silber besteht, solange dafür gesorgt ist, dass diese Metalle zu keinerlei Reactionen Veranlassung geben. Speciell für Platin und Kupfer habe ich diese Beziehung auch strenge bestätigt gefunden, gleichzeitig aber bemerkt, dass man wohl darauf achten müsse, nicht mit sauerstoffhaltendem Wasser zu operiren, da in diesem Falle auch das Kupfer sich oxydirt und dadurch natürlich die elektromotorische Kraft des Elementes sinkt. (Dieses Absinken erfolgt, nebenbei bemerkt, in unberechenbarer Grösse, da es ganz von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängt.)

Diese passive Rolle des positiven Poles im Elemente kann Herr Beetz vom Standpunkte der Contacttheorie aus nicht zugeben und findet ausserdem zwischen meinen diesbezüglichen Versuchsresultaten und den seinigen keine Übereinstimmung.

---

[1] Über die Elektricitätserregung beim Contact fester und gasförmiger Körper. Münch, Akad. 4. Mai 1878, p. 157.

Während ich die Kraft eines Elementes Zink-Platin in angesäuertem Wasser ganz gleich fand der von Zink-Kupfer in derselben Flüssigkeit, erhält Herr Beetz diese Kraft je nach der Natur der positiven Elektrode verschieden. Er findet in H_2SO_4: Zn—Pt = 0·72, Zn—Cu = 0·46, Zn—Ag = 0·51.

Das stimmt allerdings mit meinen Versuchen nicht überein- denn ich fand: Zn — Pt = 0·73, Zn — Cu = 0·73; allein ich habe mit sauerstofffreiem Wasser gearbeitet, Herr Beetz nicht.

Sobald Sauerstoff im Wasser gelöst ist, entwickelt eben die Oxydation des Cu oder Ag einen Gegenstrom gegen den von der Oxydation des Zn herrührenden. Warum Herr Beetz glaubt, dass beim Zn—Ag-Element eine solche Oxydation nicht zu befürchten sei, ist mir, bei der bekannten Affinität des Silbers gegen freien Sauerstoff, nicht verständlich.

Um in der Wahl des negativen Metalles noch grösseren Spielraum zu gewinnen, ersetzte Herr Beetz das Zink der Elemente durch Natriumamalgam und erhielt so die Werthe: Na—Pt = 1·33, Na—Ag = 1·22, Na—Cu = 1·14, Na—Zn = 0·68. Herr Beetz fügt hinzu: „Der Unterschied zwischen den elektromotorischen Kräften eines geschlossenen Natriumplatin- und eines geschlossenen Natriumzinkelementes ist so gross, dass an einen zufälligen Grund der Abweichung gar nicht gedacht werden kann.“

Der Grund dieser Abweichung ist klar; wenn auch bei den Elementen mit Ag und Cu die verminderte elektromotorische Kraft ohne Zweifel auf Rechnung der Oxydation des positiven Poles zu setzen ist, so lässt sich dies doch nicht quantitativ nachweisen, da die beobachteten Werthe von der ganz zufälligen Menge vorhandenen freien Sauerstoffes abhängen. Anders verhält es sich beim Elemente Na—Zn. Hier spielt der freie Sauerstoff überhaupt keine Rolle mehr (oder höchstens in den ersten Momenten der Schliessung), da das Zink das Wasser zersetzt und freien Wasserstoff liefert. Dagegen liefert diese Wasserzersetzung und die gleichzeitige Oxydation des Zinkes einen Strom entgegengesetzt demjenigen, der vom Na-Pole ausgeht. Die Differenz beider kommt bei der Messung zum Ausdrucke. Diese Differenz ist gleich 1·33 (Na—Pt) —0·73 (Zn—Pt) = 0·60, was mit der

Beobachtung des Herrn Beetz, 0·68, in genügender Übereinstimmung steht.

Herr Beetz kann nicht zugeben, dass man es hier mit einer Oxydation des positiven Poles (in diesem Falle des Zn) zu thun habe und sucht diese Ansicht durch folgenden Versuch zu stützen. Er stellt die beiden Metalle eines Na-Zn-Elementes in gesonderte, durch einen Säurebügel verbundene Gefässe, schliesst das Element durch einen kleinen Widerstand in sich selbst und lässt es so 17 Stunden lang stehen. Das Gleiche geschieht mit einer amalgamirten Zinkplatte, die, ohne jeden weiteren Verband, gleichfalls in angesäuertes Wasser tauchte. Nach Verlauf der 17 Stunden wurde die Säure aus der Umgebung beider Zinkplatten auf ihren Gehalt an gelöstem $ZnSO_4$ geprüft und es zeigte sich, dass die Säure aus dem Gefässe der isolirten Zinkplatte eine sehr bedeutende Menge des Salzes enthielt, während sich in der dem Elemente entnommenen kaum Spuren hievon fanden. Daraus folgert Herr Beetz: „Es ist also nachgewiesen, dass auch das Zink, wenn es die Rolle des negativen Metalles in der Kette spielt, von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird."

Dieser Schluss ist abermals ein Trugschluss. Das Zink wird in diesem Falle sehr wohl angegriffen, es bildet sich eine Lösung von $ZnSO_4$, aber es ist nicht zu vergessen, dass diese Lösung gleichzeitig wieder durch den vom Na-Pole kommenden Strome zersetzt wird. Und da dieser Strom bedeutend stärker ist (1·33), als der vom Zinkpole ausgehende (0·73), so wird in jedem Moment das ganze oxydirte Zink auch wieder reducirt und eine dem Überschusse des Stromes entsprechende Menge Wasser zersetzt. Es ist also gar nicht möglich, von dem oxydirten Zink etwas in der Lösung zu finden, da thatsächlich die Menge des metallischen Zinkes ungeändert bleibt. Dieses Verhalten des Zinkes ist aber keineswegs gleichbedeutend mit einem ganz indifferenten, wie es etwa das Platin zeigt. Im Na—Pt-Element reducirt der Strom Wasserstoff, im Na—Zn-Elemente aber Zink (Dank der durch die selbstständige Oxydation des Zinkes sich bildenden Schichte von $ZnSO_4$); erstere Arbeit schwächt den Strom um 34 Calorien, letztere aber um 52 Cal. Die Differenz von 18 Cal. per Äquivalent entspricht eben der elektromotorischen Kraft eines Smee'schen Elementes, und eben um diesen Betrag geschwächt, erscheint

der Strom des Na-Elementes, wenn das Pt durch Zn ersetzt wird. Ein solches Na-Zn-Element ist eben eine Combination zweier gegen einander geschalteter Elemente; es ist für die erzeugte elektromotorische Kraft ganz gleichgiltig, ob man in einen Stromkreis ein solches Na—Zn-Element einfügt, oder ein Na—Pt-Element und dagegengeschaltet ein Zn—Pt-Element. Auch in diesem Falle wird sich in letzterem kein $ZnSO_4$ bilden, und doch wird Niemand bezweifeln, dass der Effect dieses Elementes auf Oxydation des Zinkes beruht.

Es ist daher die Beweisführung des Herrn Beetz auch in diesem Punkte eine ganz unzutreffende, und ich muss den oben erwähnten Satz, dass der positive Pol eines Elementes, so lange er nicht zu chemischen Reactionen Veranlassung gibt, nur die Rolle eines Leiters der Elektricität (nicht eines Erregers) spielt, vollinhaltlich aufrecht halten. [1]

III.

Auch noch in Bezug auf einen dritten Punkt kann ich mich mit den Auseinandersetzungen des Herrn Beetz nicht einverstanden erklären. Es handelt sich um den Verlauf der Polarisation in einem Voltameter, wenn die elektromotorische Kraft des primären Stromes allmälig von Null an wächst. Ich habe diesbezüglich den Satz ausgesprochen, [2] und durch zahlreiche Experimente belegt, dass die Kraft der Polarisation in jedem Momente gleich ist der primären Kraft, so lange diese noch nicht hinreicht, eine fortdauernde Elektrolyse zu veranlassen; sobald aber letztere Grenze erreicht ist, bleibt die Kraft der Polarisation vollkommen constant, ungeachtet des weiteren Anwachsens des primären Stromes. Dieses Verhalten des Polarisationsstromes (nämlich die Nichtexistenz eines sogenannten Maximums der Polarisation) ist von entscheidender Wichtigkeit für die Theorie der Erscheinung. Herr Beetz ist nun der Meinung, dass

---

[1] Vgl. in dieser Beziehung auch meine letzte Arbeit, zur Theorie des galvanischen Elementes, Wiener Akad. LXXXII. Juli 1880.

[2] Über die Polarisation des Platins in Wasser, Wiener Akad. LXXXII. Februar 1878.

Derartiges auch schon von Anderen ausgesprochen wurde, und citirt diesfalls einen Satz aus seinen früheren Arbeiten, welcher lautet: „Der Strom einer Daniell'schen Kette (von der Kraft 21·22) könnte nur so lange Wasserstoff und Chlor aus Salzsäure zwischen Platinelektroden entwickeln, bis deren Ladung ebenfalls gleich 21·22 ist . . . . . denn wenn die beiden Kräfte einander gleich sind, hört jede weitere Wirkung auf". Ich kann nicht finden, dass dieser Satz etwas Anderes als Selbstverständliches enthielte, jedenfalls ist darin gar nichts über den Verlauf des Polarisationsstromes gesagt. Der zweite Ausspruch, den Herr Beetz citirt, rührt von Crova her und lautet: „So lange die elektromotorische Kraft der Säule, welche den Strom liefert, eine gewisse Grenze nicht erreicht hat, ist die elektromotorische Kraft der Polarisation der der Säule gleich und wächst mit ihr von Null bis zu dieser Grenze. Wächst die elektromotorische Kraft der Säule über diese Grenze hinaus, so beginnt die Gasentwicklung auf der Oberfläche der Platten, die Kraft der Polarisation fährt fort immer langsamer und langsamer zu wachsen und strebt schnell einem constanten Werthe zu." Diese Ansicht Crova's (die mir sehr wohl bekannt war, denn ich habe die betreffende Arbeit citirt) ist wenigstens zum Theile richtig; allein das Meritorische der Sache ist auch hier wieder verfehlt, wie in allen früheren Untersuchungen, und zwar aus Gründen, die ich in meiner Arbeit über die Polarisation des Platins näher erörtert habe. Aber selbst wenn Crova oder ein Anderer zufällig das Richtige behauptet hätte, so würde ich darum meine Untersuchungen doch nicht für überflüssig gehalten haben, denn es ist allerdings leicht hinterdrein aus den wohl an hundert älteren Aussprüchen den richtigen oder doch annähernd richtigen herauszufinden, sobald man einmal die Sache kennt; und dass man zur Zeit, als ich meine Untersuchungen machte, soweit nicht war, dafür bürgt zur Genüge die Literatur dieses Gegenstandes.

Es sei mir schliesslich noch folgende Bemerkung gestattet. So erspriesslich es ohne Zweitel ist, wenn eine Frage wissenschaftlicher Natur von verschiedenen Standpunkten aus betrachtet und ventilirt wird, so unerfreulich ist es andererseits, wenn eine

solche Discussion ihre Entstehung nur einer falschen Auffassung der Sache verdankt. Es wird mir auch nicht beifallen, die mehrfachen Angriffe solchen Ursprungs gegen meine Ansichten, die schon gemacht wurden und voraussichtlich noch erfolgen werden, zu beantworten; ich habe mich aber für verpflichtet gehalten, auf die im Vorstehenden behandelten Punkte einzugehen, da mir die betreffenden Einwände eben von einer Autorität auf diesem Gebiete gemacht wurden. Wenn die Beantwortung dieser Einwände vielleicht länger als nöthig auf sich warten liess, so mag dies durch das Unangenehme einer Erwiderung entschuldigt erscheinen.

Über die latente Wärme der Dämpfe.

Von C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

§. 1.

Allgemeine Grundsätze. Arbeit der Wärme in Kreisprocessen.

Wenn die Wärme eines Körpers eine denselben ausdehnende Kraft ausübt, deren auf die Flächeneinheit bezogene Intensität r ist, so verrichtet sie bei Erweiterung seines Volumens v um die unendlich kleine Grösse dv die Arbeit rdv, wozu die Wärmemenge

$$\frac{rdv}{A}$$

verbraucht wird, unter A das mechanische Äquivalent der Wärmeeinheit verstanden. Nimmt der Körper bei dieser Volumvergrösserung in dem allgemeinen Falle, wenn sie mit einer ebenfalls unendlich kleinen Veränderung dt seiner Temperatur t erfolgt, von aussen die Wärmemenge dz auf, so wird der Unterschied

$$dz - \frac{rdv}{A}$$

auf die entsprechende Veränderung seines wirklichen Wärmeinhaltes w verwendet; es ist daher, wenn letzterer gleichzeitig um dw zunimmt:

$$dz = \frac{rdv}{A} + dw. \qquad 1)$$

Da der Zustand eines Körpers als durch seine Temperatur und sein Volumen bestimmt und folglich die demselben innewohnende Wärme w als eine Function von t und v zu betrachten ist, so kann man setzen:

$$dw = \left(\frac{dw}{dt}\right) dt + \left(\frac{dw}{dv}\right) dv;$$

man erhält so die allgemein giltige Gleichung:

$$dz = \left(\frac{dw}{dt}\right) dt + \left[\frac{r}{A} + \left(\frac{dw}{dv}\right)\right] dv. \qquad 2)$$

In dem besonderen Falle, wenn blos das Volumen des Körpers sich geändert hat, ist in der vorstehenden Gleichung $dt = 0$ zu nehmen; bezeichnen wir den entsprechenden Werth von dz, nämlich die dann in jenem Körper latent gewordene Wärme mit dl, so ist

$$dl = \left[\frac{r}{A} + \left(\frac{dw}{dv}\right)\right] dv. \qquad 3)$$

Die thermische Ausdehnungskraft r hält im Allgemeinen, wie es scheint, nebst dem äusseren Drucke p noch einer aus gewissen inneren Kräften, die ich stereotische nenne, resultirenden Zusammenziehungskraft q das Gleichgewicht; man hat dann

$$r = p + q \qquad 4)$$

und so ergibt sich aus der Gleichung 3):

$$Adl = \left[p + q + A\left(\frac{dw}{dv}\right)\right] dv. \qquad 5)$$

Setzt man hier Kürze halber:

$$q + A\left(\frac{dw}{dv}\right) = i, \qquad 6)$$

so bekommt der obige Ausdruck die einfache Form:

$$Adl = (p + i)\,dv, \qquad 7)$$

wonach das Arbeitsäquivalent der von einem Körper durch Ausdehnung um dv bei constanter Temperatur verschluckten Wärme die sichtbare oder äussere Arbeit pdv seiner den äusseren Druck fortschiebenden Spannkraft und die unsichtbare oder innere Arbeit idv in sich schliesst; die Kraft p kann als äussere und die Grösse i als innere Arbeitskraft der Wärme bei Veränderung des Körpervolumens bezeichnet werden.

Lassen wir einen Körper, dessen Temperatur derjenigen seiner Umgebung gleich ist, durch eine unendlich kleine Verminderung des äusseren Druckes sich um dv ausdehnen, so tritt in ihm wegen Latentwerdens von Wärme eine unendlich kleine

Temperaturerniedrigung ein, infolge deren er Wärme von aussen aufnimmt, bis er nach vollendeter Ausdehnung wieder die als constant zu betrachtende Temperatur seiner Umgebung erlangt. Drücken wir den Körper dann auf sein anfängliches Volumen zusammen, so erfährt er zugleich wegen Freiwerdens von Wärme eine unendlich kleine Temperaturerhöhung, infolge deren er Wärme nach aussen abgibt, bis nach vollendeter Zusammendrückung seine Temperatur wieder derjenigen seiner Umgebung gleich wird. In diesem Kreisprocesse hat der benützte Körper für gleiches Volumen bei der Zusammendrückung eine entsprechend höhere Temperatur als bei der Ausdehnung; bezeichnen wir die durchschnittliche unendlich kleine Grösse dieser Differenz mit dt, so ist

$$\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) dvdt$$

die Wärmemenge, um welche sein Volumen in dem Kreisprocesse auf dem Rückwege mehr abgegeben als auf dem Hinwege aufgenommen hat, während

$$\left[\left(\frac{dp}{dt}\right) + \left(\frac{di}{dt}\right)\right] dv\,dt$$

der Überschuss der von der Wärme in demselben auf dem Rückwege erlittenen über die auf dem Hinwege gethane Arbeit ist; die aus 7) durch partielle Differentiation nach t resultirende Gleichung

$$A\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) = \left(\frac{dp}{dt}\right) + \left(\frac{di}{dt}\right) \tag{8}$$

drückt also die Äquivalenz der durch einen solchen Kreisprocess erzeugten Wärme mit der dabei im Ganzen gebliebenen äusseren und inneren Arbeit aus.

Da die Menge w der einem Körper in irgend welcher Form innewohnenden Wärme durch seinen actuellen Zustand vollkommen bestimmt und von der Art und Weise, wie er in diesen Zustand versetzt wurde, unabhängig ist, so muss die Ordnung der Aufeinanderfolge der zwei partiellen Differentiationen von w bezüglich v und t gleichgiltig und also jedesmal die Bedingung

$$\left(\frac{d^2w}{dvdt}\right) = \left(\frac{d^2w}{dtdv}\right) \tag{9}$$

erfüllt sein. Lassen wir nun den in Rede stehenden Körper in dem Volumen v die Gewichtseinheit enthalten und bedeutet s_1 seine specifische Wärme bei constantem Volumen, so ist $\left(\frac{dw}{dt}\right) = s_1$ und folglich

$$\left(\frac{d^2w}{dtdv}\right) = \left(\frac{ds_1}{dv}\right);$$

nach der aus der Bedeutung von i folgenden Differentialformel:

$$\left(\frac{di}{dt}\right) = \left(\frac{dq}{dt}\right) + A\left(\frac{d^2w}{dvdt}\right)$$

ist somit auch allgemein:

$$\left(\frac{di}{dt}\right) = \left(\frac{dq}{dt}\right) + A\left(\frac{ds_1}{dv}\right), \tag{10}$$

und die Gleichung 8) erhält hiedurch die näher bezeichnende Form:

$$A\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) = \left(\frac{dp}{dt}\right) + \left(\frac{dq}{dt}\right) + A\left(\frac{ds_1}{dv}\right) \tag{11}$$

oder, wenn man wieder $p+q$ durch r ausdrückt:

$$A\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) = \left(\frac{dr}{dt}\right) + A\left(\frac{ds_1}{dv}\right). \tag{12}$$

In dem vorhin betrachteten Kreisprocesse hat der verwendete Körper, dessen Umgebung hierbei immer die gleiche Temperatur behielt, keine andere Wärme aufgenommen und abgegeben als jene, welche bei den vorgekommenen Veränderungen seines Volumens latent und frei wurde. Denken wir uns jetzt einen zweiten Kreisprocess von anderer Art. Wir erniedrigen zuerst die Temperatur t des Körpers bei constantem Volumen um dt und lassen dann sein Volumen v bei der constant erhaltenen Temperatur $t-dt$ sich um dv ausdehnen; hierauf erhöhen wir wieder seine Temperatur bei constantem Volumen um dt und drücken ihn schliesslich bei der so wieder hergestellten Anfangstemperatur t auf sein Anfangsvolumen zusammen. Der Körper hat hierbei einestheils, indem er sich bei der niedrigeren Temperatur ausdehnte und bei der höheren zusammenzog, um den Betrag

$$\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) dvdt$$

mehr Wärme abgegeben als aufgenommen, wogegen er anderntheils, indem seine Temperatur bei dem kleineren Volumen erniedrigt und bei dem grösseren Volumen erhöht wurde, um den Betrag

$$\left(\frac{ds_1}{dv}\right) dvdt$$

mehr Wärme aufnahm als abgab; im Ganzen hat derselbe demnach die Wärmemenge

$$\left[\left(\frac{d^2 l}{dvdt}\right) - \left(\frac{ds_1}{dv}\right)\right] dvdt$$

abgegeben, und eine gleiche Menge muss daher in ihm durch den Kreisprocess erzeugt worden sein. Den Gleichungen 11) und 12) gemäss haben wir aber

$$A\left[\left(\frac{d^2 l}{dvdt}\right) - \left(\frac{ds_1}{dv}\right)\right] = \left(\frac{dp}{dt}\right) + \left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{dr}{dt}\right);$$

die in diesem zweiten Kreisprocesse erzeugte Wärme ist also das Äquivalent der schliesslichen Arbeiten des äusseren und des inneren Druckes oder der schliesslichen Arbeit der thermischen Ausdehnungskraft.

§. 2.

Empirische Folgerungen. Die innere Arbeit der Wärme in einem Kreisprocesse ist im Allgemeinen nicht Null.

Denken wir uns einen Körper, in welchem bei dem ersten der betrachteten Kreisprocesse die inneren Arbeiten der Wärme auf dem Hin- und Rückwege zusammen sich aufheben. Die Grösse i muss dann, ungeachtet der Verschiedenheit der bezüglichen Temperaturen, bei der Zusammendrückung in umgekehrter Folge die gleichen Werthe wie bei der Ausdehnung durchmachen, d. h. sie muss von der Temperatur unabhängig sein; es ist also für den gedachten Körper

$$\left(\frac{di}{dt}\right) = 0 \qquad 13)$$

oder der Gleichung 10) gemäss:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) + A\left(\frac{ds_1}{dv}\right) = 0. \tag{14}$$

Nehmen wir ferner an, die nach der Grundformel 3) in dem gedachten Körper bei der Volumveränderung dv von der Wärme zu verrichtenden Arbeiten rdv und Adw seien beide der vom absoluten Nullpunkte gezählten Temperatur t proportional, wenn die Werthe von v und dv und somit die Grenzwerthe des Volumens jedesmal dieselben sind. In diesem Falle, wobei die Werthe von $\frac{r}{t}$ und $\frac{1}{t}\left(\frac{dw}{dv}\right)$ von der Temperatur unabhängig sind, hat man die Formeln:

$$\frac{r}{t} = \left(\frac{dr}{dt}\right), \tag{15}$$

$$\frac{1}{t}\left(\frac{dw}{dv}\right) = \left(\frac{d^2w}{dvdt}\right) = \left(\frac{ds_1}{dv}\right); \tag{16}$$

mit Benützung derselben und unserer Grundgleichung 3) ergibt sich aus 12)

$$\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) = \frac{1}{t}\left(\frac{dl}{dv}\right), \tag{17}$$

d. h. es ist dann auch $\left(\frac{dl}{dv}\right)$ mit t proportional und also der Ausdruck $\frac{1}{t}\left(\frac{dl}{dv}\right)$ von der Temperatur unabhängig. Mittelst der Formeln 13) und 17) erhält man nun aus 8) für die Wärmemenge dl den bekannten Ausdruck:

$$dl = \frac{t}{A}\left(\frac{dp}{dt}\right)dv, \tag{18}$$

und hiemit folgt aus 7):

$$t\left(\frac{dp}{dt}\right) = p + i. \tag{19}$$

Differentiirt man diese Gleichung nach t für constantes Volumen, so resultirt

$$\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right) = 0;$$

es ist sonach für den angenommenen Körper auch $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ von der Temperatur unabhängig. Die wirklichen Körper entsprechen erfahrungsmässig nicht allgemein dieser Bedingung; von den Formeln 13) und 17), welche die zu ihr führenden Annahmen enthalten, ist also entweder die eine oder die andere, oder es sind beide nicht allgemein giltig. Ein wirkliches Vorkommen ergibt Letzteres.

Das Wasser zeigt bei einer gewissen Temperatur (nahe 4°C.) die Erscheinung eines Maximums der Dichte. In diesem Zustande desselben wird, nach Joule's Versuchen zu schliessen, durch Veränderung seines Volumens keine Wärme latent oder frei, d. h. es ist dann $\left(\frac{dl}{dv}\right) = 0$. Dies ist übrigens auch selbstverständlich; denn wenn, wie in einem Maximum oder Minimum der Dichte, das Volumen eines Körpers für ein gewisses Intervall unabhängig ist von seiner Temperatur, so hängt umgekehrt diese nicht von jenem ab; in einem solchen Intervalle kann folglich eine Veränderung des Volumens keine Veränderung der Temperatur und daher kein Frei- oder Latentwerden von Wärme bewirken, d. h. es wird mit $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ nothwendig auch $\left(\frac{dl}{dv}\right)$ der Nulle gleich. Wäre nun für das Wasser bei seiner grössten Dichte die Formel 17) erfüllt, so müsste zugleich $\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right) = 0$ sein, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist, indem hiebei $\left(\frac{dl}{dv}\right)$, das Vorzeichen wechselnd, mit steigender Temperatur von negativen zu positiven Werthen übergeht und folglich $\left(\frac{d^2l}{dvdt}\right)$ von Null verschieden und positiv ist; da ferner für ein Maximum der Dichte mit $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ auch $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ Null wird, so ist nach 8) bei diesem Zustande des Wassers auch $\left(\frac{di}{dt}\right)$ von Null verschieden und positiv. Von den hypothetischen Formeln 13) und 17) ist sonach keine allgemein giltig. Es kann folglich für die daraus abgeleitete Formel 18) eine allgemeine Giltigkeit ebenfalls nicht erwartet

werden, und in der That entsprechen ihr die Joule'schen Versuchsdaten für das Wasser nahe bei 4° C. keineswegs, indem nach denselben hier $\left(\frac{dl}{dv}\right)$ um seinen Nullwerth herum wirklich einen ganz anderen Gang befolgt, als es nach jener Formel der Fall wäre. Wegen der Kleinheit der bezüglichen Zahlenwerthe konnte man bisher diese Nichtübereinstimmung mit einem Scheine von Berechtigung blos den Beobachtungsfehlern zuschreiben.

Dem Gesagten zufolge hat in einem Körper, der bei constanter Aussentemperatur unter Veränderungen des äusseren Druckes einen Kreisprocess durchmacht, allgemein nicht nur die Wärme oder die thermische, sondern auch die stereotische, d. h. die andere auf sein Volumen influirende innere Kraftart im Ganzen eine positive oder negative Arbeit gethan. Ein gleicher Schluss ergibt sich aus dem zweiten im §. 1 betrachteten Kreisprocesse. Für das Wasser bei seiner grössten Dichte ist nämlich $\left(\frac{dp}{dt}\right) = 0$, folglich $\left(\frac{dr}{dt}\right) = \left(\frac{dq}{dt}\right)$; da nun die Wärme in dieser Flüssigkeit ohne Zweifel eine ausdehnende und mit der Temperatur wachsende Kraft ausübt, so muss für den bezeichneten Zustand derselben mit $\left(\frac{dr}{dt}\right)$ auch $\left(\frac{dq}{dt}\right)$ einen positiven Werth haben. Offenbar ist also dieser letztere Differentialquotient für die Körper im Allgemeinen von der Nulle und folglich die restirende Arbeit der Wärme in dem zweiten Kreisprocesse ebenfalls von ihrer entsprechenden äusseren Arbeit verschieden d. h. die innere Arbeit der Wärme in einem beliebigen Kreisprocesse ist im Allgemeinen nicht Null. Zu dieser eine anscheinend unüberwindliche Schwierigkeit in sich schliessenden Consequenz möge in theoretischer Hinsicht bemerkt sein, dass die beiden jedem Körper innewohnenden und sein Volumen unter dem äusseren Drucke bedingenden Kraftarten möglicherweise einen ähnlichen Ursprung haben, und dass man daher irgend eine Eigenschaft, welche der einen evident zukommt, der andern nicht von vornherein absprechen darf.

§. 3.

Hypothese für gesättigte Dämpfe. Ausdruck der latenten Verdampfungswärme.

Obwohl nach dem Vorstehenden die in der herrschenden Theorie als absolut richtig angesehene Formel 18) im Allgemeinen höchstens eine annähernde Geltung, nämlich eine solche nur in dem Maasse hat, als für ein gleichbleibendes Volumen der Werth von $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ bei veränderlicher Temperatur annähernd constant ist, kann es immerhin besondere Zustände der Körper geben, wobei die genannte Formel wirklich mit einer vollkommenen Genauigkeit zutrifft, und zwar ohne dass dazu die Constanz von $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ oder die Nullgleichheit von $\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)$ erfordert wird. Ein solcher Zustand scheint derjenige zu sein, in welchem sich die Dämpfe bei Sättigung befinden.

Der bezüglichen Erfahrung zufolge ist die durch Zusammendrückung um dv entwickelte Wärme dl, welche bei einem ideellen Gase das genaue Äquivalent der äusseren Arbeit pdv wäre, bei einem Dampfe unter den gewöhnlichen Umständen stets grösser, und mit Annäherung desselben an die Sättigung nimmt dieser Unterschied zu. Die innere Arbeitskraft i, welche für ein ideelles Gas Null wäre, muss daher in einem durch Abnahme der Temperatur bei constantem Volumen sich vom ideellen Zustande entfernenden und der Sättigung nähernden Dampfe allmälig wachsen. Es scheint nun möglich, dass der Werth von i sich in diesem Falle einem Maximum nähert und selbes mit Eintritt der Sättigung wirklich erreicht. Dies angenommen, ist für gesättigten Dampf $\left(\frac{di}{dt}\right) = 0$, d. h. die Formel 13) ist vollkommen erfüllt, während der zweite Differentialquotient $\left(\frac{d^2i}{dt^2}\right)$ nicht Null, sondern negativ ist.

Die durch Zusammendrückung um dv entwickelte Wärme dl ist ferner bei einem Dampfe unter gewöhnlichen Umständen, wie es scheint, auch stets grösser, als wenn derselbe mit gleicher Temperatur und Dichte ein ideelles Gas wäre; der Ausdruck

$\frac{1}{t}\left(\frac{dl}{dv}\right)$, welcher für ein ideelles Gas bei veränderlicher Temperatur und constantem Volumen vollkommen constant bliebe, wird daher für einen durch Abnahme der Temperatur bei constantem Volumen sich vom ideellen Zustande entfernenden und der Sättigung nähernden Dampf allmälig wachsen. Der Gleichung 3) gemäss werden dabei gleichzeitig auch die Werthe von $\frac{r}{t}$ und $\frac{1}{t}\left(\frac{dw}{dv}\right)$, anstatt constant zu sein, wachsen müssen; angenommen nun, dass dieselben, wie die Function i, mit Eintritt der Temperatur der Sättigung ein Maximum erreichen, so sind für diesen Zustand zugleich die Formeln 15) u. 16) und also auch 17) vollkommen erfüllt, während die auf constantes Volumen bezogenen zweiten Differentialquotienten von r, $\left(\frac{dw}{dv}\right)$ und $\left(\frac{dl}{dv}\right)$ von Null verschieden und negativ sind. Es gelten so bei Sättigung die Formeln 18) und 19), und es ist der aus 7) folgende Werth von $\left(\frac{d^2p}{dt^2}\right)$ im Allgemeinen nicht Null. Ich nehme also wirklich an, dass von den drei Functionen i, $\frac{r}{t}$ und $\frac{1}{t}\left(\frac{dw}{dv}\right)$ eine jede bei der Sättigungstemperatur eines constanten Dampfvolumens ein Maximum ist, d. h. ich betrachte i dabei für ein unendlich kleines Intervall als von der Temperatur unabhängig und zugleich r und $\left(\frac{dw}{dv}\right)$ als mit derselben proportional.

Die hiedurch angenommene Gleichzeitigkeit des Zutreffens der im Allgemeinen nicht erfüllten Bedingungen 13) und 17), aus denen die Formel 18) unmittelbar resultirt, kann natürlich keine zufällige sein. Zwischen diesen zwei Bedingungen muss der vorstehenden Hypothese gemäss ein gewisser, im Wesen der Körper und der ihnen innewohnenden Kräfte begründeter Zusammenhang obwalten, demzufolge mit der Erfüllung der einen immer auch die Erfüllung der anderen eintritt; mit anderen Worten: es muss jedesmal, wenn die innere Arbeit der Wärme bei Veränderung eines Körpervolumens für gleiche Grenzen desselben von der Temperatur unabhängig

ist, die ganze dabei entwickelte oder verschluckte Wärme der bezüglichen absoluten Temperatur proportional sein und umgekehrt. In der That scheint es, dass diesem Satze eine ganz allgemeine Giltigkeit zukommt.

Wenn die innere Arbeitskraft i bei der Sättigungstemperatur eines constanten Dampfvolumens ein Maximum wird, so kann man es für wahrscheinlich halten, dass die durch Condensation desselben aus inneren Kräften erzeugte Wärmemenge gleichfalls bei dieser Temperatur ein Maximum, d. h. grösser ist, als sie, immer das nämliche Anfangs- und Endvolumen vorausgesetzt, bei einer höheren oder tieferen Temperatur wäre. Die bei einer messbaren Volumverminderung von den inneren Kräften gethane Arbeit ist $= \int i dv$, als Grenzen der Integration das Anfangs- und das Endvolumen genommen; bedeutet u deren Differenz und J das Mittel der von i bei dem Übergange durchgemachten Werthe, so ist

$$\int i dv = Ju.$$

Diese Arbeit kann, weil J im Allgemeinen eine Function der Temperatur ist, bei gleichen Grenzen des Volumens mit der Temperatur des Überganges wechseln; nimmt man nun nach dem Bemerkten an, dass in dem Falle, wenn ein gesättigter Dampf sich bei der bezüglichen Temperatur mit der Volumverminderung u zu einer Flüssigkeit condensirt, die innere Arbeit Ju oder die äquivalente Wärmeentwicklung als Function der Temperatur des Überganges bei gleichbleibenden Grenzen des Volumens (oder der Dichte) ein Maximum ist, so wird J in unmittelbarer Nähe der Sättigung von der Temperatur der Condensation (bei gleichbleibendem Werthe von u) unabhängig sein.

Gibt der Dampf durch seine Condensation bei der Temperatur t die latente Wärme L ab, so besteht, weil die zugehörige äussere Arbeit pu ist, die Gleichung:

$$AL = (p + J)u. \qquad 20)$$

Erwärmen wir den Dampf, bevor wir ihn condensiren, auf die unendlich wenig höhere Temperatur t', so haben wir für die jetzt durch seine Condensation entwickelte Wärme L', das Volumen oder die Dichte der Flüssigkeit als relativ unveränderlich ansehend,

die entsprechende Gleichung:

$$AL' = (p' + J')u,$$

und es ergibt sich, wenn die innere Arbeit dabei als ein Maximum von der Temperatur unabhängig und also $J' = J$ ist:

$$A(L' - L) = (p' - p)u. \qquad 21)$$

Dem vorhin aufgestellten Grundsatze zufolge muss dann die ganze Wärmeentwicklung des Dampfes der bezüglichen Übergangstemperatur proportional und demnach

$$\frac{L' - L}{t' - t} = \frac{L}{t} \qquad 22)$$

sein; dadurch erhalten wir aus 21):

$$\frac{AL}{t} = \frac{(p' - p)u}{t' - t}$$

oder, die unendlich kleinen Differenzen $p' - p$ und $t' - t$ mit dp und dt bezeichnend:

$$AL = ut\frac{dp}{dt}, \qquad 23)$$

wo $\frac{dp}{dt}$ das Verhältniss der zusammengehörigen Veränderungen von p und t bei jedesmaliger Sättigung ist und also der Differentialgleichung

$$\frac{dp}{dt} = \left(\frac{dp}{dt}\right) + \left(\frac{dp}{dv}\right)\frac{dv}{dt} \qquad 24)$$

genügen muss. Die so gewonnene Gleichung 23) ist durch die Erfahrung vielfach bestätigt, was als ein Beweis für die Zulässigkeit der ihr zu Grunde liegenden Annahmen gelten kann.

Substituirt man den daraus folgenden Werth von L in 20), so wird

$$J = t\frac{dp}{dt} - p \qquad 25)$$

und dieser Ausdruck gibt in Verbindung mit 19):

$$J - i = t\left[\frac{dp}{dt} - \left(\frac{dp}{dt}\right)\right] = t\left(\frac{dp}{dv}\right)\frac{dv}{dt}. \qquad 26)$$

Wird gesättigter Dampf bei constantem Volumen erwärmt, so entfernt er sich von der Sättigung, auf welche er durch einen sein Volumen vermindernden Druckzuwachs wiedergebracht werden kann; es ist daher $\frac{dp}{dt} > \left(\frac{dp}{dt}\right)$, und der Werth von $\left(\frac{dp}{dv}\right)$ ist negativ. Hieraus erhellt, dass ein Dampf bei der Sättigungsdichte nicht dadurch instabil wird, dass etwa seine Spannkraft bei dieser Dichte ein Maximum wäre; der Grund, warum der Dampf hier seine Form aufgibt, ist offenbar der, dass es ihm unter den betreffenden Umständen möglich ist, in eine dichte Form überzugehen, durch deren partielle Annahme bei Verminderung des Gesammtvolumens um dv, wobei nach dem Gesagten die bezügliche innere Arbeit $Jdv > idv$ ist, mehr Wärme frei wird, als wenn sein Volumen ohne solchen Formwechsel um dv vermindert wurde, d. h. er wählt von zwei verschiedenen möglichen Zustandsänderungen (einem bekannten Erfahrungssatze gemäss) eben diejenige aus, durch welche die grössere Wärmemenge entwickelt wird. Die Verflüssigung eines Dampfes kann sonach nur unter der Bedingung $J > i$ erfolgen; wird bei irgend einer Sättigungstemperatur $J = i$, so muss derselbe hier an der Grenze seiner Verflüssigungsfähigkeit stehen. Da nach 26) in diesem Falle zugleich $\left(\frac{dp}{dv}\right) = 0$ wird, so sieht man, dass die Spannkraft eines gesättigten Dampfes an der Grenze seiner Verflüssigungsfähigkeit wirklich für constante Temperatur ein Maximum ist.

§. 4.

Wärmemenge eines gesättigten Dampfes und specifische Wärme desselben bei constantem Volumen.

Enthält die Gewichtseinheit einer Flüssigkeit bei der Temperatur t die Wärme W und muss sie, um in gesättigten Dampf von gleicher Temperatur verwandelt zu werden, von aussen die Wärmemenge L aufnehmen, so sollte der letztere schliesslich die Wärme $W+L$ enthalten. Allein bei der entsprechenden Fortbewegung hat der dabei stets gesättigte, gleichwarme und gleichdichte Dampf mit seiner demnach constanten thermischen Ausdehnungskraft r eine Arbeit gethan, welche, da u den Volum-

zuwachs oder den Überschuss des schliesslichen Dampfvolumens v über dasjenige der verdampften Flüssigkeit bedeutet, gleich ru ist und zu dieser Arbeit ist die Wärmemenge $\frac{ru}{A}$ verbraucht worden; der erzeugte Dampf enthält also in Wirklichkeit nur die Wärmemenge

$$w = W + L - \frac{ru}{A}. \qquad 27)$$

Man kann dieser Gleichung, die latente Wärme L nach 20) durch die bezüglichen Arbeitsgrössen ausdrückend, auch die Form geben:

$$w = W + \frac{(J - q)u}{A}. \qquad 28)$$

Bringen wir den gedachten Dampf bei constantem Volumen auf die unendlich wenig höhere Temperatur t', wodurch sein Wärmeinhalt in w' übergeht und condensiren wir ihn dann in die flüssige Form, in der er die Wärmemenge W' enthält, so ist, wenn J' und q' die entsprechenden Werthe von J und q bedeuten:

$$w' = W' + \frac{(J' - q')u}{A};$$

hieraus folgt, nach dem Vorigen $J' = J$ gesetzt:

$$w' - w = W' - W - \frac{(q' - q)u}{A}.$$

Wenn wir die specifische Wärme des Dampfes für Erhöhung der Temperatur bei constantem Volumen nach dem Früheren mit s_1 bezeichnen, ist

$$w' - w = s_1 (t' - t);$$

bedeutet ferner S die specifische Wärme der Flüssigkeit, für welche wegen der angenommenen Constanz ihrer Dichte die Unterscheidung verschiedener specifischer Wärmen wegfällt, so ist

$$W' - W = S(t' - t),$$

und somit erhalten wir:

$$s_1 = S - \frac{(q' - q)u}{A(t' - t)}$$

oder, die unendlich kleinen Differenzen $q'-q$ und $t'-t$ mit dq und dt bezeichnend:

$$s_1 = S - \frac{udq}{Adt}, \tag{29)}$$

wobei $\frac{dq}{dt}$ das Verhältniss der zusammengehörigen Veränderungen von q und t bei jedesmaliger Sättigung ist. Man sieht, dass für die gewöhnlichen Sättigungszustände eines Dampfes, wenn die Kraft q dabei (wie es wahrscheinlich ist) eine verhältnissmässig nur geringe Intensität hat, seine specifische Wärme bei constantem Volumen annähernd derjenigen der Flüssigkeit gleich sein muss. Diese Folgerung ist theoretisch wichtig, namentlich auch für die Beurtheilung des später noch zu erwähnenden, durch Kundt's berühmten Schallversuch ermittelten Verhaltens des Quecksilberdampfes.

§. 5.

Eine merkwürdige Bedingung der Sättigung.

Ein durch einen beweglichen Kolben verschlossenes cylindrisches Gefäss enthalte die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes, der mit seiner Umgebnng im Gleichgewicht der Temperatur stehe. Zur Bezeichnung unendlich kleiner, mit dem Wechsel der Aggregatform eines entsprechenden Theiles verbundener Zustandsänderungen des Dampfes möge als Differentialzeichen der Buchstabe δ dienen. Vermindern wir den anfänglichen Gefässraum v durch Vorschieben des Kolbens um δv, so nimmt ein gewisser Theil des Dampfes die flüssige Form an, wodurch Wärme frei wird, welche zunächst, da sie nicht augenblicklich entweichen kann, die Temperatur der Gesammtmasse entsprechend erhöht; nach Wiederherstellung der Anfangstemperatur t sei die Gewichtsmenge δm aus der Dampfform in die flüssige übergegangen. Führen wir jetzt den Kolben in seine frühere Lage zurück, so tritt eine Wiederverdampfung und damit eine Wärmebindung ein, welche momentan die Temperatur der Gesammtmasse erniedrigt; nach Wiederherstellung der Anfangstemperatur wird die früher verflüssigte Dampfmenge δm wieder verdampft sein. In dem so vollführten Kreisprocesse hatte der Gefässraum bei dem Hingange

des Kolbens eine höhere Temperatur als bei dessen Rückgange; es sei δt die durchschnittliche unendlich kleine Grösse des Unterschiedes, so ist

$$\left(\frac{\delta L}{\delta t}\right)\delta m\delta t$$

der Überschuss der bei der Condensation entwickelten über die bei der Expansion verschluckte Wärme, dessen Äquivalent die restirende äussere und innere Arbeit

$$\left[\left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)+\left(\frac{\delta J}{\delta t}\right)\right]\delta v\delta t$$

ist; es besteht daher die Gleichung

$$A\left(\frac{\delta L}{\delta t}\right)\delta m=\left[\left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)+\left(\frac{\delta J}{\delta t}\right)\right]\delta v, \tag{30}$$

wo die Grösse J durch die mit 6) analoge Formel

$$J=q+A\left(\frac{\delta w}{\delta v}\right) \tag{31}$$

näher bestimmt wird. Nehmen wir nach dem Früheren die innere Arbeit bei dieser Volumveränderung als von der Übergangstemperatur unabhängig und die ganze entwickelte oder verschluckte Wärme als mit derselben proportional an, so haben wir

$$\left(\frac{\delta J}{\delta t}\right)=0,$$

$$\left(\frac{\delta L}{\delta t}\right)=\frac{L}{t},$$

welche Formeln mit 13) und 17) analog sind; setzen wir zugleich der Bedeutung von u gemäss $\delta v=u\delta m$, so resultirt aus 30):

$$AL=ut\left(\frac{\delta p}{\delta t}\right),$$

welche Formel, weil das Verhältniss $\left(\frac{\delta p}{\delta t}\right)$ als partieller Differentialquotient sich auf constanten Gefässraum bei Gegenwart von Flüssigkeit (also nicht auf eine constante, sondern auf eine mit

der Sättigungstemperatur veränderliche Dampfdichte) bezieht und folglich

$$\left(\frac{\delta p}{\delta t}\right) = \frac{dp}{dt}$$

ist, mit der schon erhaltenen Gleichung 23):

$$AL = ut\frac{dp}{dt}$$

zusammenfällt.

Der zu diesem Resultate führenden Bedingung $\left(\frac{\delta J}{\delta t}\right) = 0$ gemäss folgs aus 31) die Gleichung:

$$\left(\frac{\delta q}{\delta t}\right) + A\left(\frac{\delta^2 w}{\delta v \delta t}\right) = 0, \tag{32}$$

in welcher zunächst der auf constanten Gefässraum bei Gegenwart von Flüssigkeit sich beziehende Differentialquotient

$$\left(\frac{\delta q}{\delta t}\right) = \frac{dq}{dt} \tag{33}$$

ist. Wir können hier ferner den Satz benützen, dass bei den Veränderungen der Temperatur und des Volumens eines gesättigt bleibenden Dampfes die Ordnung ihrer Aufeinanderfolge keinen Einfluss auf die schliessliche Veränderung der ihm innewohnenden Wärme w hat, und dass es also, wenn die Function w in Bezug auf ihre beiden Veränderlichen nach einander partiell differentiirt wird, gleichgiltig ist, ob man zuerst t und dann v, oder umgekehrt zuerst v und dann t um dieselben unendlich kleinen Grössen variiren lässt. Erhöht man die Temperatur des Dampfes bei constantem Volumen um dt, wobei er sich von der Sättigung entfernt, und drückt ihn dann bei constanter Temperater zusammen, bis er wieder gesättigt ist, so ist das entsprechende zweite Differential von w

$$= \left(\frac{d^2 w}{dt dv}\right) dt dv;$$

drückt man dagegen den Dampf zuerst um die gleiche Grösse zusammen, wobei ein partieller Niederschlag eintritt, und erhöht

dann seine Temperatur, bis der Niederschlag wieder verdampft ist, so ist das entsprechende zweite Differential von w

$$= \left(\frac{\delta^2 w}{\delta v \delta t}\right) \delta v \delta t.$$

Da nun diese beiden Differentiale und folglich, weil $\delta t = dt$ und $\delta v = dv$ ist, auch die beiden Differentialquotienten einander gleich sein müssen, so haben wir:

$$\left(\frac{\delta^2 w}{\delta v \delta t}\right) = \left(\frac{d^2 w}{dt dv}\right). \qquad 34)$$

Mit den angegebenen Werthen der in der Gleichung 32) vorkommenden Differentialquotienten erhalten wir aus derselben:

$$\frac{dq}{dt} + A\left(\frac{d^2 w}{dt dv}\right) = 0,$$

oder, die specifische Wärme des Dampfes bei unendlich kleiner Temperaturerhöhung unter constantem Volumen wie bisher mit s_1 bezeichnend:

$$\frac{dq}{dt} + A\left(\frac{ds_1}{dv}\right) = 0. \qquad 35)$$

Andererseits haben wir nach 14) für gesättigten Dampf zugleich:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) + A\left(\frac{ds_1}{dv}\right) = 0;$$

demnach ist für den Zustand der Sättigung eines Dampfes allgemein:

$$\frac{dq}{dt} = \left(\frac{dq}{dt}\right) \qquad 36)$$

und es ergibt sich das merkwürdige Resultat, dass für diesen Zustand der partielle Differentialquotient

$$\left(\frac{dq}{dv}\right) = 0 \qquad 37)$$

ist. Es folgt hieraus, dass die stereotische Resultante q eines Dampfes bei constanter Temperatur für die

Sättigungsdichte entweder ein Maximum oder ein Minimum wird. Die Entscheidung, welches von beiden wirklich eintritt, wird durch eine bekannte Thatsache gegeben und mag hier sogleich ihren Platz finden.

Da die Gleichung 37) für einen bei veränderlicher Temperatur und Dichte gesättigt bleibenden Dampf beständig erfüllt bleiben muss, so folgt aus derselben:

$$\left(\frac{d^2q}{dvdt}\right)+\left(\frac{d^2q}{dv^2}\right)\frac{dv}{dt}=0. \tag{38}$$

Es ist aber der Gleichung $q=r-p$ gemäss allgemein:

$$\left(\frac{d^2q}{dvdt}\right)=\left(\frac{d^2q}{dtdv}\right)=\left(\frac{d^2r}{dtdv}\right)-\left(\frac{d^2p}{dtdv}\right);$$

für den Zustand der Sättigung, wobei nach 15) $\left(\frac{dr}{dt}\right)=\frac{r}{t}$ und nach 37) $\left(\frac{dr}{dv}\right)=\left(\frac{dp}{dv}\right)$, folglich

$$\left(\frac{d^2r}{dtdv}\right)=\frac{1}{t}\left(\frac{dr}{dv}\right)=\frac{1}{t}\left(\frac{dp}{dv}\right)$$

ist, haben wir demnach die Gleichung:

$$\left(\frac{d^2q}{dvdt}\right)=\frac{1}{t}\left(\frac{dp}{dv}\right)-\left(\frac{d^2p}{dtdv}\right), \tag{39}$$

welche in Verbindung mit 38):

$$\left(\frac{d^2q}{dv^2}\right)\frac{dv}{dt}=\left(\frac{d^2p}{dtdv}\right)-\frac{1}{t}\left(\frac{dp}{dv}\right) \tag{40}$$

gibt. Wie die Erfahrung lehrt, ist die für den ideellen Gaszustand verschwindende Differenz

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)-\frac{p}{t}$$

für die gewöhnlichen Dämpfe positiv und wird immer grösser, wenn dieselben unter Verminderung des Volumens durch Druck

sich der Sättigung nähern; der auf diese Veränderung jener Differenz bezügliche Differentialquotient, nämlich der Ausdruck

$$\left(\frac{d^2p}{dt\,dv}\right) - \frac{1}{t}\left(\frac{dp}{dv}\right),$$

ist also für den Zustand der Sättigung negativ und folglich ist für denselben nach 40) bei dem stets negativen Werthe von $\frac{dv}{dt}$ der Werth von $\left(\frac{d^2q}{dv^2}\right)$ positiv, d. h. bei Zusammendrückung eines Dampfes unter constanter Temperatur wird die Resultante q für die bezügliche Sättigungsdichte ein Minimum. Selbstverständlich ist dabei zu beachten, dass q durch die Gleichung $r = p + q$ als zusammenziehend oder im Sinne des äusseren Druckes wirkend vorausgesetzt wurde; wenn dagegen jene Resultante für einen Dampf unter den betreffenden Umständen eine ausdehnende (mit dem entgegengesetzten Vorzeichen zu versehende) Kraft wäre, hätte sie als solche bei der Sättigungsdichte ein Maximum.

Auf Grund des §. 3 kann man, die Grösse J für gesättigt bleibenden Dampf als eine Function seiner Temperatur und Dichte betrachtend, in der entsprechenden Differentialformel

$$dJ = \left(\frac{dJ}{dt}\right) dt + \left(\frac{dJ}{dv}\right) dv \tag{41}$$

die zwei partiellen Differentialquotienten bestimmen. Nach der betreffenden Hypothese ist nämlich der Werth von J als Function der Temperatur bei der Sättigungsdichte eines Dampfes ein Maximum, woraus für ein unendlich kleines Intervall der Temperatur bei constantem Volumen desselben

$$\left(\frac{dJ}{dt}\right) = 0 \tag{42}$$

folgt. Es ist sonach allgemein

$$\frac{dJ}{dt} = \left(\frac{dJ}{dv}\right)\frac{dv}{dt}, \tag{43}$$

und weil andererseits aus 25) der einfache Ausdruck

$$\frac{dJ}{dt} = t\frac{d^2p}{dt^2} \tag{44}$$

resultirt, so hat man zugleich

$$\left(\frac{dJ}{dv}\right) = t\frac{d^2p}{dt^2} \cdot \frac{dt}{dv}. \tag{45}$$

In gleicher Weise kann L für gesättigt bleibenden Dampf als eine Function seiner Temperatur und Dichte betrachtet und das Differential

$$dL = \left(\frac{dL}{dt}\right) dt + \left(\frac{dL}{dv}\right) dv \tag{46}$$

gesetzt werden. Man erhält, die Gleichung 20) nach t für constantes Volumen differentiirend:

$$\left(\frac{dL}{dt}\right) = \frac{u}{A}\left(\frac{dp}{dt}\right); \tag{47}$$

hiermit wird sodann:

$$\left(\frac{dL}{dv}\right) = \frac{\frac{dL}{dt} - \frac{u}{A}\left(\frac{dp}{dt}\right)}{\frac{dv}{dt}}. \tag{48}$$

An dieses Resultat sich anschliessend, möge hier noch die Ableitung einer im nächsten Paragraphe eine wichtige Anwendung findenden Formel folgen. Setzt man den gewöhnlich als Elasticitätscoëfficient bezeichneten Ausdruck

$$-v\left(\frac{dp}{dv}\right) = E,$$

so folgt aus 24):

$$\frac{E}{v} \cdot \frac{dv}{dt} = \left(\frac{dp}{dt}\right) - \frac{dp}{dt}$$

oder mit Benützung von 23):

$$\frac{Eu}{Av} = \frac{\frac{u}{A}\left(\frac{dp}{dt}\right) - \frac{L}{t}}{\frac{dv}{dt}}; \tag{49}$$

addirt man diese Gleichung zu 48), so ergibt sich:

$$\left(\frac{dL}{dv}\right) + \frac{Eu}{Av} = \frac{\frac{dL}{dt} - \frac{L}{t}}{\frac{dv}{dt}}. \qquad 50)$$

Mittelst 23) lässt sich für gesättigte Dämpfe durch experimentelle Bestimmungen der Spannkraft und der latenten Wärme der Gang des Productes pu als Function der Temperatur und, sobald dies geschehen ist, auf eine bequeme Weise auch der Gang des Differentialquotienten $\frac{dv}{dt}$ ermitteln. Da wir nämlich das Volumen $v - u$ der flüssigen Gewichtseinheit bei den vorkommenden Veränderungen der Temperatur und des Druckes als constant ansehen, so haben wir $dv = du$, folglich:

$$p\frac{dv}{dt} = p\frac{du}{dt} = \frac{d(pu)}{dt} - u\frac{dp}{dt},$$

oder der Gleichung 23) gemäss:

$$\frac{p}{A} \cdot \frac{dv}{dt} = \frac{d(pu)}{Adt} - \frac{L}{t}, \qquad 51)$$

und mit dem dadurch gegebenen Werthe von $\frac{dv}{dt}$ erhält man aus 50):

$$\left(\frac{dL}{dv}\right) + \frac{Eu}{Av} = \frac{\frac{p}{A}\left(\frac{L}{t} - \frac{dL}{dt}\right)}{\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}} \qquad 52)$$

§. 6.

Verhalten eines gesättigten Dampfes zu den ideellen Gasgesetzen.

Wir bekamen in §. 1 zur Bestimmung der Wärmemenge dl, welche in einem bei constanter Temperatur sich um die unendlich kleine Grösse dv ausdehnenden Körper latent wird die Gleichung 3):

$$dl = \left[\frac{r}{A} + \left(\frac{dw}{dv}\right)\right] dv.$$

Ist dieser Körper ein gesättigter Dampf, als welcher derselbe nach 27) in der Gewichtseinheit die Wärmemenge:

$$w = W + L - \frac{ru}{A}$$

enthält, so folgt hieraus durch Differentiation nach v:

$$\left(\frac{dw}{dv}\right) = \left(\frac{dW}{dv}\right) + \left(\frac{dL}{dv}\right) - \frac{1}{A}\left[r\left(\frac{du}{dv}\right) + u\left(\frac{dr}{dv}\right)\right].$$

Wegen der relativen Constanz der Dichte der Flüssigkeit kann deren Wärme W als eine blosse Function der Temperatur betrachtet, und daher

$$\left(\frac{dW}{dv}\right) = 0$$

gesetzt werden, während aus eben diesem Grunde

$$\left(\frac{du}{dv}\right) = 1$$

ist; da ferner nach 37) im Sättigungspunkte eines Dampfes $\left(\frac{dq}{dv}\right) = 0$ wird, so haben wir zugleich:

$$\left(\frac{dr}{dv}\right) = \left(\frac{dp}{dv}\right) = -\frac{E}{v},$$

wenn wir nämlich wieder, wie oben, den Elasticitätscoëfficienten

$$-v\left(\frac{dp}{dv}\right) = E$$

setzen. Mittelst dieser Substitutionen erhalten wir:

$$\left(\frac{dw}{dv}\right) = \left(\frac{dL}{dv}\right) - \frac{1}{A}\left(r - \frac{Eu}{v}\right) \tag{53}$$

und hiemit ergibt sich aus 3) die von der unbekannten Grösse der thermischen Ausdehnungskraft r freie Gleichung:

$$dl = \left[\left(\frac{dL}{dv}\right) + \frac{Eu}{Av}\right] dv, \tag{54}$$

aus welcher in Verbindung mit der am Schlusse des vorigen

Paragraphen abgeleiteten Gleichung 52) sofort

$$dl = \frac{\frac{L}{t} - \frac{dL}{dt}}{\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}} \cdot \frac{pdv}{A} \tag{55}$$

folgt. Diese durch experimentell bestimmbare Grössen ausgedrückte Wärmemenge muss der aufgestellten Theorie zufolge ein gesättigter Dampf, wenn er sein Volumen bei constanter Temperatur um dv erweitert, von aussen aufnehmen; dagegen wäre, wenn man für denselben den ideellen Gaszustand annehmen wollte, die von ihm aufzunehmende Wärme:

$$dl = \frac{pdv}{A}.$$

Auf Grund der Gleichung 55) lässt sich das Verhalten eines gesättigten Dampfes zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac ermitteln. Nach 18) folgt aus derselben:

$$\frac{t}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{\frac{L}{t} - \frac{dL}{dt}}{\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}}; \tag{56}$$

da für ein ideelles Gas bei gleichbleibendem Volumen der Werth von $\frac{p}{t}$ constant und daher

$$\frac{t}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right) = 1$$

wäre, so sieht man, dass ein gesättigter Dampf in dieser, wie in der durch 55) ausgedrückten Beziehung, von dem Verhalten eines ideellen Gases abweicht.

Substituirt man den aus der vorstehenden Gleichung folgenden Werth von $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ in 49) und zugleich daselbst für $\frac{dv}{dt}$ dessen nach 51), so wird

$$\frac{E}{p} = \frac{\frac{L}{t}\left(\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}\right) - \frac{pu}{At}\left(\frac{L}{t} - \frac{dL}{dt}\right)}{\frac{u}{v}\left(\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}\right)^2}; \tag{57}$$

man sieht also, dass ein gesättigter Dampf auch dem Mariotte'-schen Gesetze, wonach pv bei gleichbleibender Temperatur constant und daher $E = p$ wäre, im Allgemeinen nicht genügt.

Bedeutet $\left(\frac{dv}{dt}\right)$ das Verhältniss unendlich kleiner Veränderungen des Volumens und der Temperatur für constanten Druck, so ist

$$\left(\frac{dp}{dt}\right) = \frac{E}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right);$$

hieraus folgt gemäss den Formeln 56) und 57):

$$\frac{t}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{\frac{u}{v}\left(\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}\right)\left(\frac{L}{t} - \frac{dL}{dt}\right)}{\frac{L}{t}\left(\frac{L}{t} - \frac{d(pu)}{Adt}\right) - \frac{pu}{At}\left(\frac{L}{t} - \frac{dL}{dt}\right)}, \tag{58}$$

und somit wird das Gay-Lussac'sche Gesetz, wonach $\frac{v}{t}$ für constanten Druck unveränderlich und daher der vorstehende Ausdruck der Einheit gleich sein müsste, ebenfalls nicht erfüllt.

Man überzeugt sich übrigens leicht, dass nach den hier aufgestellten Formeln die Abweichungen gesättigter Dämpfe von den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac unter den gewöhnlichen Umständen dem Sinne und der Grösse nach völlig den Erwartungen entsprechen, zu denen in solcher Hinsicht experimentelle Bestimmungen der Elasticitäts- und Ausdehnungscoëfficienten überhitzter Dämpfe oder coercibler Gase führen.

Bedeutet s die specifische Wärme bei constantem Drucke, so besteht die Gleichung:

$$s - s_1 = \left(\frac{dl}{dv}\right)\left(\frac{dv}{dt}\right),$$

und es ist folglich für Dämpfe bei Sättigung:

$$s - s_1 = \frac{t}{A}\left(\frac{dp}{dt}\right)\left(\frac{dv}{dt}\right) = \frac{pr}{At} \cdot \frac{t}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right) \cdot \frac{t}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right);$$

die Differenz beider specifischen Wärmen kann also hierfür nach dem Vorigen durch Rechnung bestimmt werden. Bei den gewöhnlich vorkommenden Sättigungszuständen der Dämpfe ist, wie es

scheint, sowohl die Kraft q als auch der Differentialquotient $\frac{dq}{dt}$ relativ klein und daher nach 29) annähernd $s_1 = S$ oder die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen gleich der specifischen Wärme der Flüssigkeit; man kann dann

$$\frac{s - s_1}{s_1} = \frac{pv}{AtS} \cdot \frac{t}{p}\left(\frac{dp}{dt}\right) \cdot \frac{t}{v}\left(\frac{dv}{dt}\right)$$

setzen und sonach mit entsprechender Annäherung das Verhältniss $k = \frac{s}{s_1}$ der beiden specifischen Wärmen berechnen. Es sei k' dieses Verhältniss für einen zweiten Dampf, dessen Flüssigkeit die specifische Wärme S' habe; nehmen wir an, dass beide Dämpfe bei den ihnen eigenen Sättigungstemperaturen sich zu den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac auf gleiche Weise verhalten, und dass ihre Dichten die theoretischen Werthe ρ und ρ' haben, so ergibt sich

$$\frac{k' - 1}{k - 1} = \frac{\rho S}{\rho' S'}.$$

Gilt k für den Wasserdampf und k' für den Quecksilberdampf, so ist annähernd $\frac{\rho'}{\rho} = \frac{100}{9}$ und $\frac{S'}{S} = 0 \cdot 03$; hiermit wird

$$k' = 1 + 3(k - 1).$$

Für den bei 0° C. gesättigten Wasserdampf findet man mit Hilfe der Regnault'schen Beobachtungsdaten $k = 1{\cdot}22$. Demnach ist für den Quecksilberdampf bei der correspondirenden Sättigungstemperatur $k' = 1{\cdot}66$; dieser Werth ist mit demjenigen identisch, welchen Kundt aus den zu diesem Zwecke angestellten Schallversuchen, bei deren einem der Dampf gesättigt war, nach der für Gase gebräuchlichen Formel berechnet hat. Dass dem Quecksilberdampfe das Capacitätsverhältniss $\frac{5}{3}$ unter gewissen Umständen wirklich zukommt, scheint also erklärbar, ohne dass man nöthig hat, die zum Theil unwahrscheinlichen Voraussetzungen zu machen, welche der kinetischen Gastheorie zu Grunde liegen

und nach denen jener relativ dichte Dampf selbst bei Sättigung noch mit absoluter Genauigkeit als ein ideelles Gas zu betrachten sein sollte. Aus Regnault's fundamentalen Daten lässt sich die Folgerung ableiten, dass für gesättigen Wasserdampf, wenn er ein ideelles Gas wäre, die specifische Wärme bei constantem Drucke den Werth 0·305 haben müsste, wogegen directe Versuche dieselbe für weit überhitzten Dampf = 0·480 gaben; man hat hieraus längst geschlossen, dass gesättigter Wasserdampf nicht als ein ideelles Gas betrachtet werden dürfe. Ähnliches ist wohl auch bei dem Quecksilberdampfe zu erwarten. Eine experimentelle Untersuchung über die Verdampfungswärme des Quecksilbers und ihre Abhängigkeit von der Temperatur würde dies entscheiden können.

Über Reflexe von Punkten auf Kreisen oder die Umkehrung des Normalenproblems.

Von **Ferdinand Röllner,**
Realschullehrer in Znaim.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1880.)

R. Niemtschik hat in seiner Abhandlung: „Neue Constructionen der auf ebenen und krummen Flächen erscheinenden Reflexe" (Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissenschaften LIII. Bd.) die vorliegende Aufgabe mit Hilfe einer von ihm analytisch untersuchten Curve 3. Ordnung gelöst.

Es empfiehlt sich, dasselbe Problem synthetisch zu behandeln, weil auf diesem Wege nicht nur neue Erzeugungsweisen und Eigenschaften jener Curve 3. Ordnung [1] ungezwungen sich ergeben, sondern auch der Zusammenhang des in Rede stehenden Problems mit der Fundamentalaufgabe: „Die Schnittpunkte zweier Kegelschnitte zu finden" deutlich hervortritt.

Das Normalenproblem hat zur Aufgabe, den Berührungspunkt eines gegebenen Kegelschnittes mit einem Kreise, von dem nur der Mittelpunkt bekannt ist, zu finden. Die Umkehrung lässt sich so aussprechen: Es ist der Berührungspunkt eines gegebenen Kreises mit einem Kegelschnitte, von dem nur die Brennpunkte bekannt sind, zu bestimmen. — Unter den auf dem Kreise sich ergebenden Berührungspunkten befinden sich auch die gegenseitigen Reflexe der zwei Brennpunkte.

Niemtschik bezeichnet mit A, L die gegebenen Brennpunkte, mit O den Mittelpunkt des gegebenen Kreises und gibt für den allgemeinen Fall zwei Constructionen jener Curve 3. Ordnung an, deren Schnittpunkte mit dem gegebenen Kreise die gesuchten Berührungspunkte sind. Nach der ersten Construction wird sie erzeugt von vier Ecken eines vollständigen Vierseits, welches

[1] Es ist die Quetelet'sche focale à noeud.

einem veränderlichen Kreise mit dem festen Mittelpunkte O umgeschrieben ist und die Punkte A, L zu festen Gegenecken hat. Nach der zweiten Construction wird sie erzeugt von dem Schnittpunkte der Diagonalen eines symmetrischen Trapezes, von welchem eine der nicht parallelen Seiten AL unverändert bleibt, während die Symmetrieaxe um den Punkt O sich dreht.

1. Zur Lösung der vorgelegten Aufgabe gelangen wir, mit Beibehaltung der obigen Bezeichnungen, durch fortgesetzte Erfüllung der Forderung, einen Punkt x von der Beschaffenheit zu finden, dass die Gerade xO einen der beiden Winkel, welche die (unbegrenzten) Strahlen xA, xL einschliessen, hälfte. Bezeichnet man die Mittelsenkrechte der Strecke AL mit Y und führt durch einen beliebigen Punkt y der Geraden Y den über AL stehenden Kreis AyL und die durch O gehende Gerade Oy, so schneiden diese zwei Linien einander ausser im Punkte y noch in einem Punkte x, welcher der festgesetzten Bedingung entspricht. Ist nun C^3 der geometrische Ort des Punktes x, so kann man sagen:

> Die Curve C^3 wird beschrieben von dem zweiten Schnittpunkte eines über der Strecke AL stehenden Kreises mit einer durch O gehenden Geraden, sobald der erste Schnittpunkt die Mittelsenkrechte der Strecke AL durchläuft.

Auf jedem durch O gehenden Strahle Oy kann ein Punkt x bestimmt werden. Ist Oy senkrecht zu Y, so wird der Kreis AyL vom Strahle Oy berührt und der Punkt x fällt mit dem Fusspunkte der von O auf Y gefällten Senkrechten zusammen. Ist Oy parallel mit Y, d. h. ist y der unendlich-ferne Punkt von Y, so fällt x mit dem Fusspunkte der von O auf AL gefällten Senkrechten zusammen. Geht Oy durch die Mitte von AL, so ist x der unendlich-ferne Punkt dieses Strahles Oy.

Um auf einem beliebigen über AL stehenden Kreise die Punkte x, x' der Curve C^3 zu finden, verbindet man die Schnittpunkte y, y' des Kreises und der Geraden Y mit dem Punkte O durch die Strahlen Oyx, $Oy'x'$, welche den Kreis in den Punkten x, x' treffen. Geht der Kreis durch den Punkt O, d. h. fällt er mit dem Kreise ALO zusammen, und sind h, h' die Strahlen, welche die Schnittpunkte dieses Kreises und der Geraden Y mit dem

Punkte O verbinden, so ist O einmal ein Punkt von C^3, weil in ihm der Kreis ALO vom Strahle h geschnitten wird, und ein zweites Mal ist O ein Punkt von C^3, weil in ihm der Kreis ALO vom Strahle h' geschnitten wird; also ist O ein Doppelpunkt von C^3. Auf jedem durch O gezogenen, von h und h' verschiedenen Strahle ergibt sich ausser dem Doppelpunkte O noch ein Schnittpunkt x mit der Curve C^3; nur, wenn jener Strahl mit h oder h' zusammenfällt, vereinigt sich jener Punkt x auf dem betreffenden Strahle mit dem Punkte O, so dass die aufeinander senkrecht stehenden Geraden h, h' Tangenten der Curve C^3 im Punkte O sind, in welchem sich dieselbe daher unter rechtem Winkel selbst durchschneidet.

2. Ein durch O gehender Strahl Oyx schneide die Y im Punkte y und den durch A, y, L gehenden Kreis N im Curvenpunkte x. Zieht man durch die Punkte y, O die zwei Parallelen zu AL, so berührt die durch y gehende in diesem Punkte den Kreis N, und beide Parallelen bilden daher mit der Geraden Oyx und der Tangente von N im Punkte x zwei ähnliche, gleichschenklige Dreiecke mit den Grundlinien yx, Ox. Nun wird jener Kreis M, welcher im Punkte O die durch diesen Punkt geführte Parallele berührt und gleichzeitig durch x geht, in letzterem Punkte den Kreis N berühren, woraus man leicht die Richtigkeit der folgenden Aussage erkennen wird.

> Die Curve C^3 wird beschrieben vom Berührungspunkte zweier Kreise M, N, von welchen der eine N über der Strecke AL steht, während der andere M im Punkte O von der zu AL Parallelen $O\omega$ berührt wird.

Jedem Kreise M entsprechen zwei Kreise N, welche ihn in zwei Curvenpunkten berühren; die zwei Sehnen der Kreise N, welche den Punkt A mit den Berührungspunkten verbinden, drehen sich um den Punkt A, wenn der Kreis M sich ändert, und gleichzeitig bewegen sich die Berührungspunkte auf jenen Sehnen. Geht der Kreis M durch den Punkt A, so fallen die beiden Kreise N in einem Kreise zusammen, die zugehörigen Berührungspunkte vereinigen sich mit dem Punkte A, und die Träger jener Sehnen vereinigen sich mit der gemeinschaftlichen Tangente des Kreises M und der zwei zusammenfallenden Kreise N. Daraus folgt: Die Punkte A, L sind Punkte der Curve C^3; die Tangente von

C^3 im Punkte A geht durch den Schnittpunkt von $O\omega$ mit der Mittelsenkrechten von OA, die Tangente in L geht durch den Schnittpunkt von $O\omega$ mit der Mittelsenkrechten von OL.

Jedem Kreise N entsprechen zwei Kreise M, welche ihn in Punkten x, x' der Curve C^3 berühren. Zur Auffindung dieser Punkte kann man den Kreis benützen, welcher durch A geht und in O von $O\omega$ berührt wird; er heisse F. Schneidet nun die gemeinschaftliche Sehne von F und N die Gerade $O\omega$ im Punkte ω, so berühren die von ω an den Kreis N gezogenen Tangenten diesen Kreis in den Punkten x, x', welche daher als Schnittpunkte von N mit einem durch ω gehenden Kreise $\mathfrak{N}$ in bekannter Weise sich ergeben. Durchläuft der Kreis N ein vollständiges Büschel, so durchlaufen sein Mittelpunkt n und der Punkt ω zwei ähnliche Punktreihen, also die Gerade ωn das Tangentenbüschel einer Parabel, während gleichzeitig der Mittelpunkt $\mathfrak{n}$ der Strecke ωn auf einer Tangente der Parabel sich bewegt und eine mit der Reihe n ähnliche Punktreihe erzeugt. Dieser auf einer Geraden sich fortbewegende Punkt $\mathfrak{n}$ ist der Mittelpunkt des Kreises $\mathfrak{N}$, der in jeder seiner Lagen durch einen festen Punkt, den Schnittpunkt der zwei Geraden Y, $O\omega$ geht, also gleichzeitg mit dem Kreise N ein vollständiges Büschel durchläuft. Die Punkte x, x' sind somit Schnittpunkte entsprechender Kreise der Büschel N, $\mathfrak{N}$, daher [1] die Curve C^3 das Erzeugniss zweier projectivischer Kreisbüschel mit ähnlichen Mittelpunktsreihen, d. h. eine Curve 3. Ordnung (sofern man von der unendlich-fernen Geraden als selbstständigem Theile des Erzeugnisses absieht).

3. Die Erzeugung der C^3 mittelts projectivischer Kreisbüschel führt zwar in jedem Falle auf einen die Aufgabe lösenden Kegelschnitt, wir werden jedoch, bevor wir näher auf denselben eingehen, unabhängig vom Vorigen, die Erzeugungsweise möglichst vereinfachen.

Ist z ein beliebiger Punkt der Geraden AL, so sind die Winkel OzA, OzL entweder Nebenwinkel, oder sie decken sich.

---

[1] Man vergl. F. Röllner, Flächen 2. Ordnung als Erzeugnisse projectivischer Büschel von Kugeln. Zeitschrift für Mathematik und Physik. Jahrg. 1879.

Die den Dreiecken OzA, OzL umgeschriebenen Kreise schneiden sich in den Punkten O, z. Wird nun etwa der Kreis OzL beibehalten und statt des Kreises OzA der mit demselben symmetrisch gegen OA liegende Kreis gesetzt, so schneidet dieser den Kreis OzL noch in einem Punkte x, welcher auf C^3 liegt. Denn über der Sehne OA stehen in gleichen Kreisen die Winkel OzA, OxA; ferner stehen über der Sehne OL in einem Kreise die Winkel OzL, OxL; daher müssen die Winkel OxA, OxL zwar entweder gleich sein oder zu 180° sich ergänzen, aber sie können sich weder decken, noch Nebenwinkel sein (ausser wenn beide Rechte sind), weil diese Eigenschaften nur jenen Winkeln zukommen, deren Scheitel auf der Geraden AL liegen.

Durchläuft der Punkt z die Gerade AL, so durchlaufen die Kreise OzA, OzL zwei projectivische Kreisbüschel, ihre Mittelpunkte beschreiben zwei ähnliche Punktreihen, und die Strahlen, welche diese Punkte von O aus projiciren, erzeugen zwei congruente Strahlenbüschel mit den entsprechenden Strahlen OA, OL. Diese Strahlenbüschel sind einstimmig verlaufend, denn von den Kreisen OzA, OzL können keine zwei entsprechenden einander im Punkte O berühren, also auch kein Strahl des einen Büschels mit seinem entsprechenden Strahle zusammenfallen, daher die Büschel nicht entgegengesetzt verlaufend sein.

Wird nun etwa das Kreisbüschel, dessen Grundpunkte O, L sind, beibehalten und mit B bezeichnet, und statt des Büschels mit den Grundpunkten O, A ein mit demselben gegen OA symmetrisch liegendes Büschel B' gesetzt, und die Mittelpunktsreihen entsprechend mit (b), (b') bezeichnet, so kann man sagen:

Die Curve C^3 ist (im Verein mit der unendlich-fernen Geraden) das Erzeugniss zweier projectivischer Kreisbüschel B, B' mit den Grundpunkten O, L—O, A und den ähnlichen Mittelpunktsreihen (b), (b'); sofern die Strahlenbüschel $O(b)$, $O(b')$ congruent und entgegengesetzt verlaufend sind, und dem Strahl OL im Büschel $O(b)$ der Strahl OA im Büschel $O(b')$ entspricht.

Die Punkte, in welchen die Curve C^3 den ursprünglich gegebenen Kreis K (dessen Mittelpunkt O ist) schneidet, haben die Eigenschaft, dass durch jeden derselben ausser dem Kreise K zwei entsprechende Kreise der Büschel B, B' gehen; sie sind

somit auch Schnittpunkte des Kreises *K* mit dem geometrischen Orte der Potenzpunkte dreier Kreise, nämlich des Kreises *K* und je zweier einander in den Büscheln *B*, *B'* entsprechenden Kreise (und umgekehrt). Die Potenzlinien, welche dem Kreise *K* mit den einzelnen Kreisen des Büschels *B* zukommen, stehen auf den zugehörigen Strahlen des Büschels $O(b)$ senkrecht und bilden selbst ein Strahlenbüschel 𝔅, dessen Mittelpunkt auf der Geraden *OL* liegt und durch die Schnittpunkte dieser Geraden und des Kreises *K* vom Punkte *L* harmonisch getrennt ist.

Die Büschel 𝔅, $O(b)$ sind congruent und einstimmig verlaufend. — Die Potenzlinien, welche dem Kreise *K* mit den einzelnen Kreisen des Büschels *B'* zukommen, stehen auf den zugehörigen Strahlen des Büschels $O(b')$ senkrecht und bilden selbst ein Strahlenbüschel 𝔅', dessen Mittelpunkt auf der Geraden *AO* liegt und durch die Schnittpunkte dieser Geraden und des Kreises *K* vom Punkte *A* harmonisch getrennt ist. Die Büschel 𝔅', $O(b')$ sind congruent und einstimmig verlaufend. Die congruenten Büschel 𝔅, 𝔅', in welchen die Geraden *OL*, *OA* als Strahlen einander entsprechen, sind entgegengesetzt verlaufend und erzeugen eine gleichseitige, durch *O* gehende Hyperbel *H* als den geometrischen Ort der oben erwähnten Potenzpunkte. Die zwei Paare entsprechender Parallelstrahlen der Büschel 𝔅, 𝔅', d. h. die Asymptoten-Richtungen von *H* sind einzeln parallel den Halbirungslinien *h*, *h'* der von den Strahlen *OA*, *OL* eingeschlossenen Winkel.

Wir gelangen damit zur folgenden Lösung der vorgelegten Aufgabe:

> Um diejenigen confocalen Kegelschnitte mit den gegebenen Brennpunkten *A*, *L* zu bestimmen, welche einen um den Punkt *O* beschriebenen Kreis *K* berühren, suche man für den Kreis *K* die Polaren der Punkte *A*, *L*; den Schnittpunkt der ersten Polare mit der Geraden *OA* nehme man als Mittelpunkt eines Strahlenbüschels, ebenso den Schnittpunkt der zweiten Polare mit der Geraden *OL*. Werden die zwei Strahlenbüschel so auf einander bezogen, dass die Polaren entsprechende Strahlen vorstellen, und die Büschel selbst congruent und entgegengesetzt verlaufend sind, so erzeugen sie eine gleichseitige Hyperbel *H*, deren Schnittpunkte

mit K, einzeln genommen, Berührungspunkte von K mit je einem der gesuchten Kegelschnitte sind.

4. Die reciproke Lösung der Aufgabe (und auch des Normalenproblems selbst) geht aus viel einfacheren Betrachtungen, ohne Verwendung projectivisch auf einander bezogener Kreisbüschel hervor; sie setzt (in der hier eingehaltenen Form) nur die Kenntniss der projectivischen Erzeugung des Tangentenbüschels einer Parabel voraus.

In Nr. 1 heisst es: „Um auf einem beliebigen über AL stehenden Kreise die Punkte x, x' der Curve C^3 zu finden, verbindet man die Schnittpunkte y, y' des Kreises und der Geraden Y mit dem Punkte O durch die Strahlen Oyx, $Oy'x'$, welche den Kreis in den Punkten x, x' treffen.“ Wir fügen noch hinzu, dass die Gerade $y'x$ auf dem Strahle Oyx senkrecht steht. Es beschreiben aber der Strahl Oyx und der Punkt y' gleichzeitig zwei projectivische Grundgebilde, aus welchen die Punkte x abgeleitet werden als Fusspunkte der Lothe von Punkten der Reihe auf entsprechende Strahlen des Büschels. Diese Lothe sind, wie bekannt, Tangenten einer Parabel, die Punkte x daher Fusspunkte der Lothe von O auf Tangenten einer gewissen Parabel P.

Die Curve C^3 ist die Fusspunktcurve der Parabel P für den Punkt O;[1] eines der rechtwinkligen Tangentenpaare, durch welche P bestimmt ist, besteht aus den Geraden AL, Y, das zweite Paar h, h' hälftet die Winkel der Strahlen OA, OL. Die Leitlinie verbindet O mit der Mitte von AL und geht durch den unendlich-fernen Punkt von C^3. Der Brennpunkt F der Parabel liegt auf dem Kreise ALO und hat in Bezug auf Y symmetrische Lage gegen den zweiten Schnittpunkt des Kreises und der Leitlinie.

Es kommt nun auf Eines heraus, ob man die Schnittpunkte von C^3 mit dem um O beschriebenen Kreise K aufsucht, oder ob man die Berührungspunkte von K mit jenen Tangenten bestimmt, welche zugleich Parabeltangenten sind; d. h.:

Um diejenigen confocalen Kegelschnitte mit den gegebenen Brennpunkten A, L zu bestimmen, welche einen um

[1] Vergl.: Schröter, Theorie der Kegelschnitte. 2. Aufl., p. 465.

den Punkt O beschriebenen Kreis K berühren, ziehe man die gemeinschaftlichen Tangenten des Kreises und einer Parabel P, welche durch die folgenden zwei rechtwinkligen Tangentenpaare bestimmt ist:

a) Das Axenpaar der gesuchten Kegelschnitte,

b) die Winkelhalbirenden der Strahlen OA, OL.

Jede solche Tangente bestimmt einen der Kegelschnitte und hat mit demselben und dem Kreise K einerlei Berührungspunkt.

Damit ist auch die Lösung des Normalenproblems erledigt, denn die gemeinschaftlichen Tangenten der Parabel P und eines gegebenen Kegelschnitts mit den Brennpunkten A, L berühren den Kegelschnitt in den Fusspunkten seiner durch den Punkt O gehenden Normalen.[1]

Es lässt sich leicht nachweisen, dass die Parabel P und die gleichseitige Hyperbel H Polarfiguren von einander in Bezug auf den Kreis K sind; auch muss bemerkt werden, dass in gewissen Fällen P und H ausarten und C^3 zerfällt. Liegt z. B. O auf Y, so erkennt man aus Nr. 1, dass C^3 in die Gerade Y und den Kreis ALO zerfällt. — Liegt O auf AL und ist O' jener Punkt dieser Geraden, welcher von O durch die Punkte A, L harmonisch getrennt ist, so zerfällt C^3 in die Gerade AL und den über OO' als Durchmesser stehenden Kreis; denn es stehen, wenn x ein Punkt des Kreises ist, von den vier harmonischen Strahlen xA, xO', xL, xO die zwei zugeordneten xO', xO senkrecht auf einander, hälften also die Winkel der zwei anderen Strahlen.

5. Die Curve C^3 lässt sich dergestalt erzeugen, dass bei jedem Acte der Erzeugung ein Punktepaar sich ergibt, welches mit dem ursprünglichen AL und mit jedem andern seiner Art vertauscht werden kann, ohne dass die Curve C^3 sich dabei verändert. Die Parabel P ist nämlich durch das Punktepaar AL und den Punkt O vollkommen bestimmt, allein das Punktepaar AL ist mit Rücksicht auf den Punkt O und dieselbe Parabel P erst vollständig bestimmt, wenn angegeben wird, auf welcher Parabeltangente T es liegen soll; denn AL ist das Paar der Schnittpunkte dieser Tangente T

[1] Vergl.: Schröter, Theorie der Kegelschnitte. 2. Aufl., p. 207.

mit einem durch *O*, *F* gehenden Kreise *R*, dessen Mittelpunkt *r* auf einer Parabeltangente *T'* liegt, welche zu *T* senkrecht steht, d. h. deren Schnittpunkt mit *T* auf der im Endlichen laufenden Leitlinie der Parabel sich befindet. Durchläuft *r* die Mittelsenkrechte von *OF*, also eine Parabeltangente, so durchläuft jedes der Elemente *T'*, *T*, *R* ein auf die Punktreihe *r* bezogenes Gebilde und das Paar der Schnittpunkte von *T* und *R* durchläuft die Gesammtheit der erwähnten Punktepaare, erzeugt also die Curve C^3 in der oben beschriebenen Weise. Fällt *T* mit der Scheiteltangente von *P* zusammen, so rückt *T'* und somit auch *r* in unendliche Ferne; der Kreis *R* zerfällt in die Gerade *OF* und die unendlich-ferne Gerade, ein Punkt des Punktepaares auf der Scheiteltangente rückt ins Unendliche, der andere ist der Schnittpunkt mit der Geraden *OF*, also die Mitte der Strecke *OF*.

Daraus entnehmen wir die folgende Ergänzung:

Um diejenigen confocalen Parabeln mit gegebenem Brennpunkte $\mathfrak{A}$ und gegebener Axe $\mathfrak{A}\mathfrak{L}_\infty$ zu bestimmen, welche einen um den Punkt *O* beschriebenen Kreis *K* berühren, ziehe man die gemeinschaftlichen Tangenten von *K* und einer Parabel *P*, für welche die Gerade $\mathfrak{A}\mathfrak{L}_\infty$ die Scheiteltangente ist, und deren Brennpunkt *F* auf der Geraden $O\mathfrak{A}$ so liegt, dass $\mathfrak{A}$ die Mitte der Strecke *OF* ist; jede gemeinschaftliche Tangente bestimmt eine Parabel und hat mit der letztern und dem Kreise *K* denselben Berührungspunkt.

6. Nach Erledigung der vorgelegten Aufgabe erwähnen wir noch eine Erweiterung der von Niemtschik angewendeten Erzeugungsweise der C^3. Zu diesem Zwecke heben wir von den Eigenschaften der Punktepaare *AL* in Nr. 5 die folgenden besonders hervor:

α) Die Mittelpunkte sämmtlicher, von den Punktepaaren begrenzten Strecken liegen auf einer Geraden.

β) Die zwei Halbirungslinien der Winkel, welche die von *O* nach einem der Punktepaare ausgehenden Strahlen bilden, sind Halbirungslinien sämmtlicher Winkel dieser Art, und umgekehrt schneiden je zwei von *O* ausgehende gegen die Halbirungslinien symmetrisch liegende Strahlen die C^3 in einem der Punktepaare.

Ausserdem werden wir noch den bekannten Satz benützen:

„Wenn einem Kreise ein vollständiges Vierseit umgeschrieben ist, und man projicirt vom Mittelpunkte aus ein Gegeneckenpaar mittelst zweier Strahlen, so sind deren Winkelhalbirende unveränderlich bei Vertauschung der Gegeneckenpaare." —

Zieht man von den Punkten A, L je zwei Tangenten an einen um O beschriebenen Kreis, so erhält man ein vollständiges Tangentenvierseit mit drei Paar Gegenecken: AL, A_1L_1, A_2L_2; ändert der Kreis seinen Halbmesser, so ändern sich auch die zwei letztern Gegeneckenpaare und erzeugen die C^3.

Die Winkel zwischen den Strahlen (OA, OL), (OA_1, OL_1), (OA_2, OA_2) haben einerlei Halbirungslinien, und da auf den Strahlen OA_1, OL_1, OA_2, OL_2, ausser O keine andren Curvenpunkte als A_1, L_1, A_2, L_2 liegen, so folgt aus β), dass die Punktepaare A_1L_1, A_2L_2 solche sind, durch welche das Paar AL ersetzt werden kann, d. h.:

Bei der von Niemtschik angewendeten Erzeugungsweise der C^3 kann in jedem der auftretenden Tangentenvierseite ein beliebiges Paar von Gegenecken statt des gegebenen Punktepaares AL benützt werden.

Wir stellen zum Schlusse einige der gewonnenen Ergebnisse reciprok neben einander:

„Haben mehrere vollständige Vierseite, deren jedes einem der Kreise, welche einen festen Punkt O zum Mittelpunkt haben, umgeschrieben ist, die Eigenschaft, dass mindestens ein Gegeneckenpaar jedes Vierseits zugleich ein Gegeneckenpaar eines andern ist, so folgt:

a) Die Halbirungslinien der Winkel, welche von zwei Strahlen gebildet werden, die den Punkt O mit einem der Gegeneckenpaare verbinden, ändern sich nicht bei Vertauschung der Gegeneckenpaare.

b) Die Halbirungspunkte sämmtlicher Diagonalen der Vierseite liegen auf einer durch O gehenden Geraden.

c) Sämmtliche Diagonalen sind Tangenten einer Paarbel, deren Leitlinie die in *b)* erwähnte Gerade ist.

d) Die Ecken der Vierseite liegen auf einer bestimmten Curve 3. Ordnung, nämlich der Fusspunktcurve der Parabel für den Punkt O."

„Haben mehrere vollständige Vierecke, deren jedes einem der Kreise, die den festen Punkt *U* zum Mittelpunkte haben, eingeschrieben ist, die Eigenschaft, dass mindestens ein Gegenseitenpaar jedes Vierecks zugleich ein Gegenseitenpaar eines andern ist, so folgt:

a) Die zwei Halbirungslinien der Winkel eines Gegenseitenpaares ändern ihre Richtungen nicht bei Vertauschung der Gegenseitenpaare.

b) Zieht man durch den Schnittpunkt zweier Gegenseiten den Strahl nach *U*, so hat jener Strahl, der von dem erstern durch die zwei Gegenseiten harmonisch getrennt ist, eine feste, von der Wahl der zwei Gegenseiten unabhängige Richtung.

c) Die sämmtlichen Schnittpunkte je zweier Gegenseiten sind Punkte einer gleichseitigen durch *U* gehenden Hyperbel, deren Asymptoten-Richtungen die in *a)* erwähnten sind.

d) Die Seiten der Vierecke gehören einem bestimmten Strahlenbüschel 3. Ordnung an, dessen Fusspunktcurve für den Punkt *U* die gleichseitige Hyperbel ist.“

Tangenten-Construction für die Berührungslinie zwischen einer windschiefen Fläche und ihrer Leitfläche.

Von **Heinrich Drasch,**
Professor an der k. k. Realschule in Steyr.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. November 1880.)

Für den construirenden Geometer gewähren diejenigen Constructionsmethoden von Curven auf krummen Oberflächen, durch welche dieselben bloss punktweise gefunden werden, hauptsächlich deshalb nicht die volle Befriedigung, weil einerseits durch diese Methoden nicht die gewünschte Genauigkeit in der graphischen Ausführung erzielt und anderseits vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus durch sie in den seltensten Fällen ein tieferer Einblick in das Entstehungsgesetz der Curve ermöglicht wird.

Aus diesem Grunde werden diejenigen Methoden, durch welche nebst den Punkten auch die dazu gehörigen Tangenten gefunden werden, bei dem Constructeur immer ein natürliches Interesse gewinnen, um so mehr, wenn auch die allgemeine Methode der Bestimmung von Tangenten, durch welche dieselben als Schnittlinien zweier Ebenen resultiren, aus dem ursprünglichen Entstehungsgesetze der Curve nicht durchgeführt werden kann.

Diese Unausführbarkeit der allgemeinen Methode tritt nun immer dann ein, wenn die Curve sich als die Berührungslinie zweier krummen Oberflächen ergibt. Ist die eine Fläche entwickelbar, so gelangt man mit Hilfe von osculirenden Flächen zweiter Ordnung durch das Princip der conjugirten Tangenten zum Ziele und sind diesbezüglich schon an manchen Flächengattungen elegante Tangentenconstructionen gefunden worden; ist jedoch die eine Fläche windschief, so ist das Princip der conjugirten Tangenten selbstverständlich nicht mehr anwendbar und muss daher für die Lösung ein anderer Weg betreten werden.

Zweck vorliegender Abhandlung ist nun die Durchführung einer Methode für die Tangentenbestimmung der Berührungslinie zwischen einer windschiefen Fläche und ihrer Leitfläche, und wollen wir gleich anfangs die Idee derselben in kurzen Worten dahin aussprechen, dass wir das allgemeine Problem, worunter wir drei Leitflächen verstehen, reduciren auf das Problem, bei welchem die windschiefe Fläche durch zwei Leitgerade und eine Leitfläche gegeben ist und dass wir ferner, wenn das krumme Leitelement nicht vom zweiten Grade ist, mit Hilfe des Osculationsproblems die Aufgabe noch weiter reduciren auf zwei Gerade und eine Fläche zweiter Ordnung als Leitelemente.

Sind nämlich F_1, F_2, F_3 drei beliebige krumme Oberflächen als Leitelemente einer windschiefen Fläche gegeben und ist e eine Erzeugende, welche F_1, F_2, F_3 der Reihe nach in den Punkten p_1, p_2, p_3 berührt, sind ferner c_1, c_2, c_3 die Berührungslinien der Flächen F_1, F_2, F_3 mit der windschiefen Fläche und handelt es sich darum, z. B. die Tangente für den Punkt p_2 der Raumcurve c_2 auf F_2 zu finden, so wählen wir in den Berührungsebenen T_1 und T_3, welche in den Punkten p_1 und p_3 an F_1 und F_3 gelegt sind, je eine beliebige Gerade g_1 und g_3 und betrachten nun g_1, g_3 und F_2 als Leitelemente einer neuen windschiefen Fläche. Diese hat mit der ursprünglichen windschiefen Fläche offenbar die Erzeugende e und die ihr unendlich nahe gelegene Erzeugende gemein; ist (c_2) die Berührungslinie dieser neuen windschiefen Fläche mit F_2, so müssen die Curven c_2 und (c_2) den Punkt p_2 und die Tangente in p_2 gemein haben, weil für die unendlich kleine Phase der Bewegung der Erzeugenden e beide Flächen identisch sind.

Ist nun F_2 nicht von zweiter Ordnung, so kann eine solche Fläche osculirend in p_2 angelegt werden und die angedeutete Reduction des Problems scheint durchgeführt.

Es erübrigt uns demnach nur noch, die windschiefe Fläche, deren Leitelemente zwei Gerade und eine beliebige Fläche zweiter Ordnung sind, einer eingehenden Betrachtung zu unterziehen.

Es seien zu diesem Zwecke Fig. I, G und G^1 zwei nicht in einer Ebene liegende Gerade und F eine beliebige Fläche zweiter Ordnung. Bekanntlich werden nun Erzeugende dieser windschiefen

Fläche gefunden, entweder, dass man die Fläche F aus einem beliebigen Punkte P_1 von G projicirt und die zwei Erzeugenden dieser Kegelfläche sucht, welche mit G^1 in einer Ebene liegen, oder dass man durch P_1 und G^1 eine Ebene legt, ihren Schnitt mit der Fläche F sucht und die Tangenten aus P_1 an diese Schnittcurve zieht; diese zwei Kegelerzeugenden, respective Tangenten sind dann zwei Erzeugende der windschiefen Fläche, zwei Methoden, welche principiell identisch und nur durch die Ausführung von einander verschieden sind.

Es seien nun e und e_1 zwei auf die erwähnte Art gefundene Erzeugende; ihre Berührungspunkte mit der Fläche seien b und b_1. Verbinden wir diese beiden Punkte, so ist die Verbindungslinie eine Secante der Berührungslinie und zugleich die Polare von P_1 bezüglich der Schnittcurve c und muss daher in der Polarebene von P_1 bezüglich der Fläche F liegen; sie liegt aber auch in der durch P_1 und G^1 bestimmten Ebene und muss folglich die Gerade G^1 in irgend einem Punkte α_1 schneiden.

Für jeden Punkt P_x von G wird demnach die Verbindungsgerade der beiden Berührungspunkte b_x und b_{1x} sowohl in der Polarebene von P_x bezüglich der Fläche F, als auch in der durch P_x und G^1 bestimmten Ebene liegen; diese Gerade als Secante der Raumcurve muss demnach beständig die Polgerade von G bezüglich F, d. i. die Gerade g und die Gerade G^1 schneiden; diese zwei Schnittpunkte seien a_1 und α_1.

Nun lässt sich aber leicht nachweisen, dass die Punktreihe der Schnittpunkte a_1 und die Punktreihe der Schnittpunkte α_1 projectivisch sind; die Punktreihe a_x ist nämlich mit der Punktreihe P_x perspectivisch bezüglich des Ebenenbüschels, dessen Träger die Gerade G^1 ist; die Punktreihe α_x ist mit dem Büschel der Polarebene durch die Gerade g perspectivisch, welcher Ebenenbüschel natürlich mit der Punktreihe seiner Pole P_x projectivisch ist; folglich sind die Reihen α_x und P_x auch projectivisch; da nun die Punktreihen a_x und α_x beide mit der Reihe P_x projectivisch sind, so sind sie es auch unter sich und wir erkennen daraus, dass die Secante $\overline{b_x b_{1x}}$ der Berührungslinie ein einfaches Hyperboloid beschreibt.

Es ist einleuchtend, dass die Construction der Erzeugenden der windschiefen Fläche die nämliche ist, wenn die Geraden G

und G^1 ihre Rollen vertauschen und wir erhalten dann eine andere Secante der Berührungslinie, welche auch wieder ein einfaches Hyperboloid beschreibt.

Wir sehen hieraus, dass die Berührungslinie auf doppelte Art durch die Schnittpunkte der Erzeugenden eines einfachen Hyperboloides mit der Fläche F erzeugt werden kann, je nachdem man die Gerade G und die Polgerade von G^1 bezüglich F oder die Gerade G^1 und die Polgerade von G bezüglich F zu Leitgeraden des Hyperboloides macht. Die Projectivität der beiden Träger wird hergestellt durch die Ebenenbüschel mit den Trägern G^1, respective G in der eben angedeuteten Weise.

Wir können demnach den Satz aussprechen:

Die Berührungslinie zwischen einer durch zwei Gerade und eine Fläche zweiter Ordnung gegebenen windschiefen Fläche und ihrer Leitfläche ist identisch mit der Durchdringungscurve dieser Leitfläche mit einem einfachen Hyperboloide, dessen Erzeugende des einen Systems eine der beiden Leitgeraden und die Polgerade der anderen Leitgeraden bezüglich der Leitfläche sind; diese Berührungslinie ist demnach eine Curve vierter Ordnung.

Eine nähere Betrachtung der Lage der Leitgeraden gegen die Leitfläche führt auf einige specielle Fälle, in welchen das Hyperboloid in ein hyperbolisches Paraboloid oder in einen Kegel zweiten Grades übergeht.

Liegt eine Leitgerade nämlich in unendlicher Entfernung, so wird eines der beiden einfachen Hyperboloide ein hyperbolisches Paraboloid.

Es kann ferner der Fall eintreten, dass die Polgerade der einen Leitgeraden mit der anderen Leitgeraden in einer Ebene liegt; da die Secante $\overline{b_x b_{1x}}$ wieder beständig diese zwei Geraden schneiden muss, so muss sie immer durch ihren Schnittpunkt hindurchgehen und daher eine Kegelfläche beschreiben. Es ist dabei wohl zu bemerken, dass, wenn die Polgerade $'g$ von G mit der Leitgeraden G^1 in einer Ebene liegt, auch die Polgerade g^1 von G^1 bezüglich F mit G in einer Ebene liegen muss, denn die Polarebene des Schnittpunktes gG^1 muss, als einem Punkte von g angehörig, durch G gehen und weil die Polgerade von G^1 somit

in dieser Ebene liegt, muss sie auch die Gerade G schneiden. Es sind daher in diesem Falle die beiden einfachen Hyperboloide in zwei Kegelflächen übergegangen und die Durchschnittspunkte der Leitgeraden mit den bezüglichen Polgeraden sind somit die Spitzen der die Berührungslinie doppelt projicirenden Kegelflächen.

Wenn ferner die zwei Leitgeraden die Leitfläche berühren, so besitzen die zwei Hyperboloide, durch deren Schnitt mit der Leitfläche die Berührungslinie entsteht, die Eigenschaft, dass sie die Leitfläche in den zwei Berührungspunkten der Leitgeraden berühren. Denn die Erzeugenden dieser Hyperboloide sind bekanntlich die Durchschnittslinien von zwei Ebenenbüscheln, deren Träger die Leitgeraden und ihre Polgeraden sind; es wird daher die Ebene, welche durch eine Leitgerade und den Berührungspunkt b der zweiten Leitgeraden bestimmt ist, die Polarebene von b, d. i. die Berührungsebene durch b an die Leitfläche in einer Erzeugenden des Hyperboloides schneiden; diese Erzeugende und die Polgerade der zweiten Leitgeraden, welche auch durch b geht, liegen demnach in der Berührungsebene des Punktes b an die Leitfläche. Das Gleiche ergibt sich auch für den Berührungspunkt der zweiten Leitgeraden mit der Leitfläche.

Sind b und b_1 die Berührungspunkte der Leitgeraden g und g_1 mit der Leitfläche und p und p_1 ihre Polgeraden, so gehen durch b und b_1 je zwei Erzeugende des einen und des andern Hyperboloides; so sind z. B. für den Punkt b die Gerade g und die Schnittlinie der durch b und p_1 bestimmten Ebene mit der Berührungsebene für b die zwei Erzeugenden des einen, p und die Schnittlinie der durch b und g_1 bestimmten Ebene mit der Berührungsebene in b die Erzeugenden des zweiten Hyperboloides. Die Berührungslinie zerfällt demnach in zwei ebene Curven zweiter Ordnung, welche die Punkte b und b_1 gemein haben.

Der Umstand, dass es in den Leitgeraden auch Punkte geben wird, durch welche keine reelle Erzeugenden möglich sind, fordert zu einer eingehenderen Betrachtung der Lagenverhältnisse der Leitgeraden auf.

Wir glauben die Betrachtung wesentlich zu fördern, wenn wir die Flächen zweiter Ordnung unter dem Gesichtspunkte als windschiefe (mit reellen geradlinigen Erzeugenden) und nicht

windschiefe (mit imaginären geradlinigen Erzeugenden) betrachten; an die Spitze dieser Betrachtung stellen wir die Bemerkung, dass die Regelfläche zweiter Ordnung, durch deren Schnitt mit der gegebenen Leitfläche die Berührungslinie entsteht, immer reelle Erzeugende besitzt, eine Behauptung, welche durch die Entstehungsweise dieser Fläche als gerechtfertigt erscheint.

Wenn wir nun den Fall mit nicht windschiefen Leitflächen zuerst betrachten, so wird immer ein Theil der Erzeugenden der windschiefen Fläche imaginär sein, weil es immer entweder in der einen oder der andern, oder in beiden Leitgeraden zugleich, Punkte geben wird, von denen aus man keine Tangenten an die Leitfläche ziehen kann, welche auch die zweite Leitgerade schneiden, mögen nun beide Leitgeraden ausserhalb oder beide innerhalb, oder eine innerhalb und die andere ausserhalb der Leitfläche liegen. Die Erzeugenden dieser Punkte werden nun imaginär sein, ebenso ihre Berührungspunkte mit der Leitfläche, ihre gegenseitigen Schnittpunkte in der Leitgeraden und ebenso die Verbindungslinien ihrer Berührungspunkte werden reell sein. Diese Verbindungsgeraden sind nämlich die Erzeugenden der unter allen Umständen reellen Regelfläche zweiter Ordnung, durch deren Schnitt mit der Leitfläche die Berührungslinie entsteht.

Betrachten wir weiters die windschiefen Leitflächen zweiter Ordnung, so müssen wir bemerken, dass diese zwei Flächengattungen den unendlichen Raum so in zwei Theile scheiden, dass in jedem dieser Theile Gerade gezogen werden können, ohne dass dieselben den andern Theil passiren müssten. Liegen nun die zwei Leitgeraden beide in demselben Raumtheile, so sind durch jeden Punkt jeder Leitgeraden Tangenten an die Leitfläche möglich, welche die andere Leitgerade schneiden; sämmtliche Erzeugende der windschiefen Fläche sind reell.

Liegen die zwei Leitgeraden aber in verschiedenen Raumtheilen, so tritt der entgegengesetzte Fall ein; nun lassen sich nämlich durch keinen Punkt der Leitgeraden Tangenten an die Leitfläche ziehen, welche die andere Leitgerade schneiden würden; sämmtliche Erzeugende der windschiefen Fläche sind imaginär. Die Berührungspunkte mit der Leitfläche sind auch imaginär, die Verbindungsgeraden derselben jedoch wieder reell, als Erzeugende der Regelfläche zweiter Ordnung, durch deren

Schnitt mit der Leitfläche die Berührungslinie entsteht. Diese Regelfläche liegt nun aber ganz ausserhalb der Leitfläche; die Berührungslinie ist demnach auch imaginär.

Wie sich die Erzeugenden verhalten, wenn eine oder beide Leitgeraden beide Raumtheile durchdringen, kann, da die Betrachtung eine ähnliche ist, füglich umgangen werden.

Wenn wir nun von Pol und Polare bezüglich eines Kegelschnittes sagen, dass die Polare die Berührungssehne der zwei Tangenten ist, welche man vom Pol aus an den Kegelschnitt zieht, auch wenn diese Tangenten imaginär sind, wenn wir desgleichen von Pol und Polarebene bezüglich einer Fläche zweiter Ordnung sagen, dass die Polarebene die Ebene der Berührungslinie ist zwischen der Fläche und dem ihr vom Pol aus umschriebenen Kegel, auch dann, wenn die Erzeugenden dieses Kegels sämmtlich imaginär sind, wenn man ferner sagt, dass zwei Flächen zweiter Ordnung eine Raumcurve bestimmen, auch wenn alle Punkte derselben imaginär sind, so können wir consequenterweise auch sagen, dass zwei Gerade und eine Fläche zweiter Ordnung eine windschiefe Fläche bestimmen, wenn auch sämmtliche Erzeugende derselben imaginär sind und, weiters, dass die Berührungslinie mit der Leitfläche eine Curve vierter Ordnung ist, wenn auch ihre Punkte imaginär sind. Der Eingangs aufgestellte Satz gilt demnach in seiner ganzen Allgemeinheit.

Wir haben ferner gesehen, dass die Berührungslinie in zwei ebene Curven zweiter Ordnung zerfällt, wenn die zwei Leitgeraden die Leitfläche berühren. Die Erzeugenden der windschiefen Fläche schneiden dann aber beständig zwei Gerade und einen Kegelschnitt, welcher mit den Leitgeraden je einen Punkt gemein hat, welches Erzeugungsgesetz aber auf ein einfaches Hyperboloid hindeutet. Da nun die Berührungslinie aus zwei solchen Kegelschnitten besteht, so erkennen wir, dass in diesem Falle die windschiefe Fläche aus zwei einfachen Hyperboloiden besteht, welche je zwei Erzeugende des einen und des andern Systemes gemeinsam haben.

Ist z. B. Fig. III die windschiefe Fläche durch eine Kugel und die zwei Tangenten l und l_1 derselben gegeben, so besteht dieselbe aus zwei einfachen Hyperboloiden, welche die Erzeugenden l und l_1 gemein haben; die zu diesen Geraden conju-

girten Geraden sind in diesem Falle das zweite Paar gemeinsamer Erzeugender.

Übrigens lässt sich bei vorliegender symmetrischer Annahme auch rein durch die Methode der Projection der Beweis erbringen, dass die windschiefe Fläche aus zwei einfachen Hyperboloiden besteht.

Ist nämlich E eine beliebige Ebene durch die Leitgerade l, welche die l_1 im Punkte α trifft, so ist die Polare von α bezüglich des Schnittkreises mit der Kugel verticalprojicirend; die verticalen Projectionen der zwei auf dieser Polare liegenden Raumcurvenpunkte fallen zusammen nach m'', d. i. in den Schnittpunkt der Verticaltrace der Ebene E mit der Verticaltrace der Polarebene von α; die Strahlenbüschel dieser Verticaltracen sind projectivisch und die Verticalprojection der Berührungslinie ist demnach ein Kegelschnitt, welcher den Kreis in l'' und c berührt; Gleiches gilt auch für die horizontale Projection der Berührungslinie, weshalb sich diese als Durchschnitt zweier projicirender elliptischer Cylinder ergibt, welche zwei Berührungsebenen gemein haben; die Berührungslinie besteht demnach aus zwei Kreisen und die windschiefe Fläche aus zwei einfachen Hyperboloiden.

Hätten wir unter ähnlichen Lagenverhältnissen ein einfaches Hyperboloid als Leitfläche gewählt, so müssten sämmtliche Erzeugende der beiden Hyperboloide imaginär werden bis auf die zwei gemeinsamen, welche reell bleiben. Die Berührungslinie besteht aus zwei imaginären ebenen Curven zweiter Ordnung als Durchschnitt zweier Cylinder, welche zwei Berührungsebenen gemeinsam haben; die gemeinsamen Punkte dieser zwei Curven sind reell.

Wir gelangen auf diese Weise zu einer etwas allgemeineren Erzeugungsweise des einfachen Hyperboloides, indem wir sagen:

Zwei Tangenten einer Fläche zweiter Ordnung bestimmen als Leitelemente einer windschiefen Fläche zwei einfache Hyperboloide; diese sind immer reell, wenn die Leitfläche imaginär, geradlinige Erzeugende hat; sie sind imaginär oder reell, wenn die Leitfläche reelle geradlinige Erzeugende besitzt und die Leittangenten durch die Leitfläche getrennt sind oder nicht.

Wir erlauben uns, nur an einem einfachen Beispiele zu zeigen, wie sich die soeben angestellten Betrachtungen für die Tangentenconstruction verwenden lassen.

Es sei Fig. II eine windschiefe Fläche, gegeben durch eine Kugel, eine Gerade G (G' und G'' ihre Projectionen) und durch die unendlich ferne Gerade der horizontalen Projectionsebene. Bestimmen wir die Erzeugenden dadurch, dass wir durch Punkte der Geraden G horizontale Ebenen legen, welche die Kugel nach Kreisen schneiden, und dass wir aus diesen Punkten die Tangenten an die Schnittkreise legen, so beschreibt die Berührungssehne ein hyperbolisches Paraboloid, dessen eine Leitgerade die Polgerade P von G in Bezug auf die Kugel und dessen eine Richtebene die horizontale Projectionsebene ist. Zur Bestimmung von P legen wir durch den Mittelpunkt der Kugel eine horizontale Ebene H, welche G in a schneidet; die Polarebene von a in Bezug auf die Kugel schneidet G im Punkte b, von welchem aus wir an den Kreis k (Umlegung um seinen horizontalen Durchmesser), welcher sich als Schnitt dieser Polarebene mit der Kugel ergibt, die Tangenten legen; c und d sind die Berührungspunkte und somit die Gerade cd gleich P die Polgerade von G. Um nun zuerst die Tangenten in den höchsten und tiefsten Punkten o und w zu bestimmen, bedenke man, dass in diesem Falle die zur Bestimmung der Erzeugenden verwendeten Horizontalebenen die Kugel in o und w berühren und dass die Raumcurvensecante nun, weil sie zwei unendlich nahe gelegene Punkte verbindet, selbst zur Tangente wird; da sie aber die Polgerade P schneiden muss, so erhalten wir die verlangten Tangenten einfach dadurch, dass wir o und w mit den Schnittpunkten e und δ verbinden, welche die Polgerade mit den Berührungsebenen durch o und w bestimmt. Die Tangente eo steht senkrecht zur Geraden ov und ebenso ist auch $w\delta \perp wH$, weil diese Geradenpaare conjugirt sind in Bezug auf die Kugel, was auch darin seinen Grund hat, dass die windschiefe Fläche an diesen zwei Stellen ebene Flächenelemente besitzt.

Um nun den allgemeinen Fall zu behandeln, wählen wir in G einen beliebigen Punkt α, legen durch ihn eine Horizontalebene, welche die Kugel nach einem Kreise k_1 schneidet und legen von α aus an diesen Kreis die Tangenten, so sind αI und αII zwei

Erzeugende der windschiefen Fläche und die Gerade I, II, eine Secante der Berührungslinie, welche die Polgerade P im Punkte h schneidet. Um nun die Tangente z. B. im Punkte I zu finden, haben wir nur die Erzeugende des zweiten Systemes des hyperbolischen Paraboloides durch den Punkt I zu legen, zu deren Bestimmung man vielleicht auf folgende Art am einfachsten zum Ziele gelangen kann: die Geraden eo, I II, $w\delta$ sind schon Erzeugende des einen Systems, welche alle drei die P des zweiten Systems schneiden. Zur Bestimmung der Erzeugenden des zweiten Systems für den Punkt I projiciren wir einen beliebigen Punkt von eo, z. B. O aus I auf die horizontale Projectionsebene nach O_1 und ziehen durch O_1 eine Parallele mit eo, welche die Gerade $w\delta$ im Punkte n schneidet; n I ist sodann die gesuchte Erzeugende des zweiten Systemes. Die horizontale Trace der Berührungsebene des hyperbolischen Paraboloids im Punkte I ist mit I II parallel; T_h ist die horizontale Trace der Berührungsebene der Kugel für den Punkt I, somit die Verbindungslinie ΔI die verlangte Tangente. In gleicher Weise wurde die Tangente für den Punkt m gefunden, indem wir o aus m nach m_1 projicirten, $m_1\beta$ parallel mit eo zogen, welche Gerade die $w\delta$ in β schneidet; die mit P' parallel gezogene Gerade schneidet die horizontale Trace der Berührungsebene an die Kugel in γ, dem Spurpunkte der Raumtangente mit der horizontalen Projectionsebene.

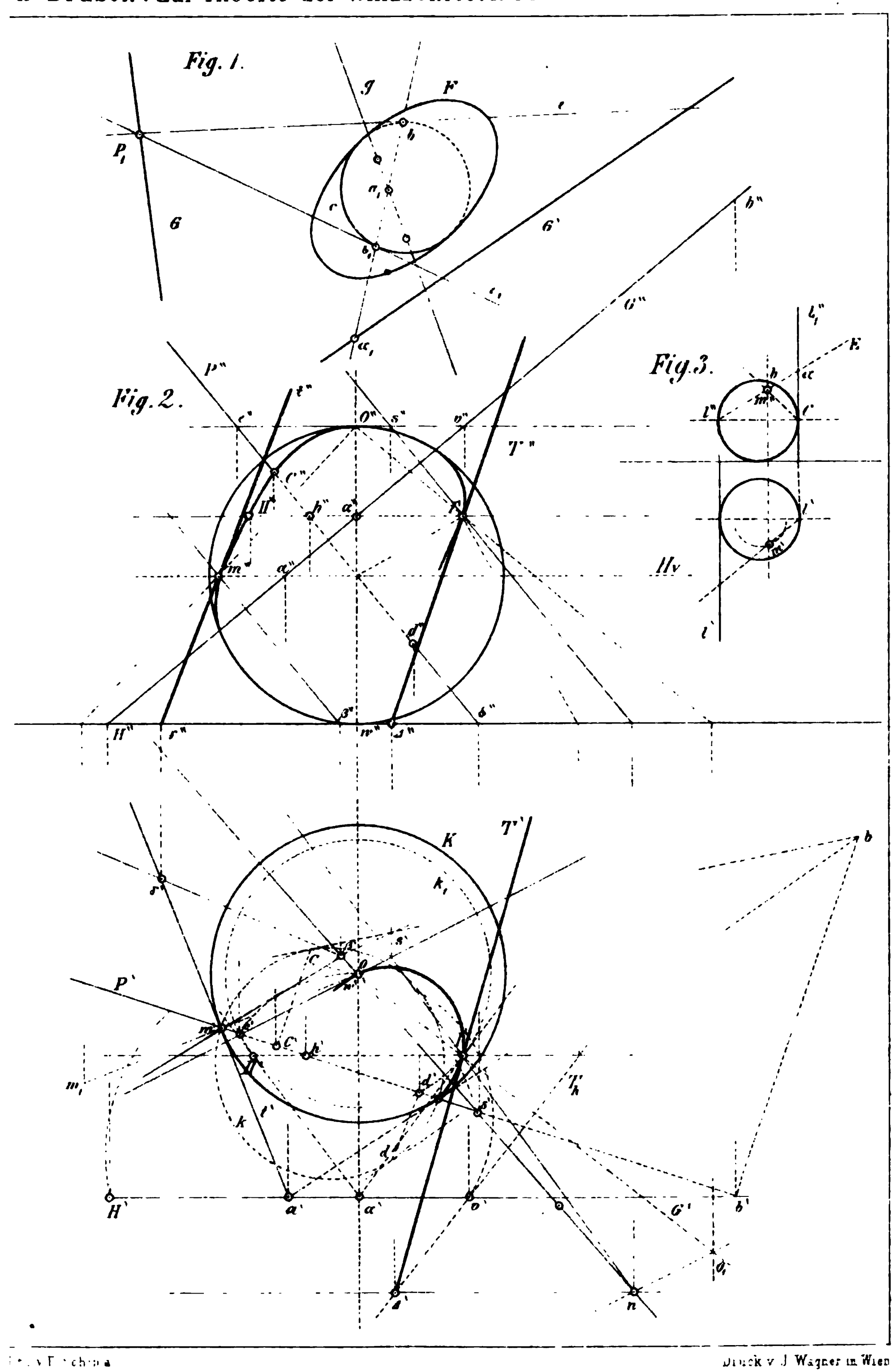
Was die Tangentenbestimmung in den Punkten c und d anbelangt, in welchen die Polgerade P die Kugel trifft, so ist P selbst schon eine Erzeugende des zweiten Systemes; die Berührungsebenen des hyperbolischen Paraboloides für die Punkte c und d gehen in diesem Falle durch P, sind demnach die Polarebenen der bezüglichen Punkte in G_1 was natürlich wieder seinen Grund auch darin hat, dass die windschiefe Fläche an diesen Stellen parallele Nachbarerzeugende, somit ebene Flächenelemente besitzt.

Es erübrigt uns nur noch, einige Bemerkungen zu machen über die Anwendbarkeit dieser Methode, wenn die gegenseitigen Lagenbeziehungen der Leitelemente sich nicht so einfach gestalten, wie in der besprochenen Figur. Es ist dann für die Bestimmung der ersten Tangente allerdings ein gewisser Apparat von Linien erforderlich, welcher die Construction vielleicht als complicirt erscheinen lassen dürfte, doch ist dabei wohl zu bedenken,

dass dieser Linienapparat aber als Basis für alle folgenden Constructionen zu benützen ist, welche sich dadurch bedeutend vereinfachen.

Was schliesslich die Anwendung auf den Eingangs erwähnten allgemeinen Fall anbelangt, in welchem man auch noch das Osculationsproblem durchführen musss, so ist zu bedenken, dass der mehr oder minder hohe Grad einer Aufgabe im Allgemeinen auch die Complicirtheit der Lösung steigert oder vermindert, und dass, wenn wir z. B. drei Leitflächen vom höheren als vom zweiten Grade voraussetzen, die Bestimmung der Erzeugenden selbst schon auf constructive Umständlichkeiten stosst, gegen welche die der Tangentenbestimmung verhältnissmässig klein sind.

Steyr, im October 1880.



Druck v. J. Wagner in Wien
Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Classe LXXXII. Bd. II. Abth. 1880.

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. = 4 RMk.

Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung, ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. BAND V. HEFT.

Jahrgang 1880. — December.

(Mit 1 Tafel und 44 Holzschnitten.)

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

WIEN.

AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI KARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

1881.

INHALT

des 5. Heftes December 1880 des LXXXII. Bandes, II. Abth. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 60 kr. = 3 RMk. 20 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

LXXXII. Band. V. Heft.

ZWEITE ABTHEILUNG.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.



XXVI. SITZUNG VOM 2. DECEMBER 1880.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. Fitzinger den Vorsitz.

Der Vorstand des chemisch - technischen Vereins an der technischen Hochschule in Wien dankt für die Betheilung dieses Vereines mit dem akademischen Anzeiger.

Das c. M. Herr Prof. L. Boltzmann in Gratz übersendet eine zweite Abhandlung: „Zur Theorie der sogenannten elektritrischen Ausdehnung oder Elektrostriction."

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung: „Ein Beitrag zur allgemeinen Theorie der ebenen Curven", von Herrn Dr. Ed. Mahler in Wien vor.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben des Herrn E. Goldstein in Berlin vor, welcher um die Wahrung seiner Priorität bezüglich des Inhaltes ersucht.

Herr Dr. J. M. Eder, Privatdocent an der technischen Hochschule in Wien, übersendet eine Abhandlung: „Über einige Eigenschaften des Bromammoniums."

Herr Dr. F. Schulze-Berge in Berlin stellt das Ansuchen, dass das von ihm unter dem 29. März d. J. behufs Wahrung seiner Priorität an die kaiserliche Akademie der Wissenschaften gesendete und in der Classensitzung am 8. April vorgelegte versiegelte Schreiben eröffnet und daraus der Inhalt der Punkte 1 incl. 6 publicirt werde.

Diesem Ansuchen entsprechend, wurde das bezeichnete Schreiben eröffnet. Der bezeichnete Theil des die Resulate von Untersuchungen über Contaet-Elektricität darstellenden Inhaltes wird im akademischen Anzeiger pulicirt.

Das w. M. Herr Director Dr. E. Weiss bespricht die Resultate einer Untersuchung über die Identität der Kometen 1869 III

und 1880 *e*, welche von den Herren Assistenten der hiesigen Sternwarte K. Zelbr und Dr. J. v. Hepperger ausgeführt wurde.

Das w. M. Herr Prof. v. Barth überreicht eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit des Herrn Rudolf Wegscheider: „Über graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen.“

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de Ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana: Anales. Entrega 194 & 195. Tomo XVII. Setiembre 15. & Octubre 15. Habana, 1880; 8°.

Académie de Médecine: Bulletin. 44ᵉ année, 2ᵉ série, tome IX. Nrs. 45—47. Paris, 1880; 8°.

Academy of Science of St. Louis: The Transactions. Vol. VI, Nr. 1. St. Louis, 1880; 8°.

Accademia delle Scienze dell' Istituto di Bologna: Memorie. Serie 3. Tomo X. Fascicoli 3° & 4°. Bologna, 1879—80; 4°.

Akademie der Wissenschaften, königl. Preussische zu Berlin: Monatsbericht. August 1880. Berlin; 8°.

Biblioteca matematica italiana per P. Riccardi. Parte seconda. Volume unico Fascicoli 1° & 2°. Modena, 1879—80; 4°. — Appendice alla parte prima. Modena, 1878; 4°.

Central-Commission, k. k. statistische: Statistisches Jahrbuch für das Jahr 1877. 7. Heft. (II. Abthlg.) Wien, 1880; 8°. — Jahrbuch für das Jahr 1878. 2. Heft. Wien, 1880; 8°.

— — Ausweise für den auswärtigen Handel der österreichisch-ungarischen Monarchie im Jahre 1879. Wien, 1880; gr. 4°.

— — Nachrichten über Industrie, Handel und Verkehr. 20. Bd. 2. 3. und 4. Heft. Wien, 1880; 8°.

— — Statistische Nachrichten von den österreichisch- ungarischen Eisenbahnen für das Betriebsjahr 1877. Wien, 1880; Folio.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. IV. Jahrgang. Nr. 47 & 48. Cöthen, 1880; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome XCI, Nr. 19 & 20. Paris, 1880; 4°.

Freiburg i. B. Universität: Akademische Schriften von 1879—80 39 Stücke; 4° & 8°.

Gesellschaft, Deutsche chemische, Berichte XIII. Jahrgang. Nr. 17. Berlin, 1880; 8°.

Istituto, Reale Lombardo di scienze e Lettere: Rendiconti. Serie 2. Volume XII. Milano, Pisa, Napoli, 1879; 8°.

Journal, the American of Science. Third series. Vol. XX. (Whole number CXX) Nr. 119. November 1880. New Haven; 8°.

Karpathen-Verein, ungarischer; Biblioteca carpatica von Hugo Payer. Igló, 1880; 8°.

Mittheilungen aus Justus Perthe's geographischer Anstalt von Dr. A. Petermann. XXVI. Band, 1880. XI. Gotha; 4°.

Muséum d'Histoire naturelle: Nouvelles Archives. IIe série, tome 3e. Paris, 1880; Folio.

Nature. Vol. 23. Nrs. 577—78. London, 1880; 4°.

Osservatorio reale di Brera in Milano: Publicazioni. Nr. 16. Milano, 1880; 4°.

— del Collegio reale Carlo Alberto in Moncalieri. Bullettino meteorologico. Anno XV. 1879—80. Nr. 5. Aprile, 1880; Torino; gr. 4°.

Ossoliński'sches National-Institut: Catalogus codicum manuscriptorum bibliothecae ossolinianae leopoliensis. Zeszyt 1. Lwów, 1880; 8°.

— — Sprawozdanie z czynośći za rok 1879. We Lwowie, 1879; 8°.

— — Die polnischen Ortsnamen der Provinzen Preussen und Pommern und ihre deutschen Benennungen von Dr. Wojciech Ketrzyński. We Lwowie, 1879; 8°.

Schumacher, Paul: The method of manufacturing pottery and baskets among the Indians of southern California. Cambridge, 1879; 8°.

Schwedoff, Théodore: Théorie mathematique des formes cométaires.

Tommasi, Donati Dott.: Ossicloruri alluminici. Osservazioni sull' attuale peso atomico dell' Aluminio. Firenze, 1880; 8°. — Sur l'Hydrogène naissant; 8° — Ricerche intorno alla Formazione dell' idrato ferrico. Torino, 1880; 8°. — On the

Reduction of Chloride of Gold by Hydrogen in the presence of Platinum; 8°. — Sul Ferro dializzato. Firenze, 1880; 8°.

Trois, E. Filippo: Contribuzione allo studio del sistema linfatico dei Teleostei. Venezia, 1880; 8°.

— Annotazioni sopra un organo speciale e non descritto nel Lophius piscatorius. Venezia, 1880; 8°.

Verein militär-wissenschaftlicher in Wien: Organ. XXI. Band, 4. Heft 1880. Wien; 8°.

— naturhistorischer der preussischen Rheinlande und Westfalens; Verhandlungen. 26. Jahrgang. 4. Folge: 6. Jahrgang, 2. Hälfte. Bonn, 1879; 8°. — 37. Jahrgang, IV. Folge: 7 Jahrgang, 1. Hälfte. Bonn, 1880; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 47 & 48. Wien, 1880; 4°.

Zur Theorie der sogenannten elektrischen Ausdehnung oder Elektrostriction II.

Von dem c. M. **Ludwig Boltzmann** in Graz.

III. Berechnung des Absolutwerthes der Elektrostriction.

Die Angaben Herrn Quincke's über seine so überaus sorgfältigen und mannigfachen Beobachtungen sind so vollständig, dass sich dieselben auch dem Absolutwerthe nach mit der im I. Abschnitte entwickelten Formel vergleichen lassen. Zu diesem Zwecke wollen wir die Beobachtungen wählen, welche Herr Quincke an seinem Condensator Nr. 17 angestellt hat.

Wir müssen da zuerst nach der bekannten Formel

$$D = \frac{c_e \alpha}{a^2} \tag{23}$$

(welche auch Quincke in seiner Abhandlung, Seite 188, anführt) die Dielektricitätsconstante D des Condensators, welcher als Kugelschale vom Radius a und der kleinen Dicke α betrachtet wird, berechnen.

Die Capacität c des Condensators ist dabei natürlich im sogenannten elektrostatischen Masse zu messen, worauf der Index e hindeutet. Quincke gibt dieselbe auf Seite 187 zu $^1/_{400}$ Mikrofarad an.

Behufs Umrechnung in elektrostatisches Mass sollen

$$P, J, W, E, C, T, L, M$$

die Einheit der elektromotorischen Kraft (des Potentials), der Stromstärke, des Widerstandes, der Elektricitätsmenge, der Capacität, der Zeit, Länge und Masse bezeichnen, und zwar soll

der Index m immer elektromagnetisches, der Index e elektrostatisches Mass andeuten.

Dann ist für jedes Mass

$$J = \frac{E}{T}, \; C = \frac{E}{P} = \frac{JT}{P} = \frac{T}{W},$$

daher

$$\frac{C_e}{C_m} = \frac{W_m}{W_e} = v^2,$$

wobei v nach den neueren Beobachtungen etwa

$$\frac{29.10^{10}\,\text{Mm.}}{\text{sec.}}$$

ist. (Vergleiche Wiedemann, Galvanismus, 2. Auflage, 2. Abtheilung, Seiten 457, 462, 463, 464.)

Die Capacität Farad ist

$$\frac{(\text{sec.})^2}{10^{10}\,\text{Mm.}},$$

also Mikrofarad

$$\frac{(\text{sec.})^2}{10^{16}\,\text{Mm.}}.$$

(Ebendort, Seite 443 und 444.) Da dieselbe in elektromagnetischem Masse gemessen ist, wollen wir sie mit C_m bezeichnen.

Dann liefert die obige Formel

$$C_e = \text{Mikrofarad}_e = v^2 C_m = (2900)^2\,\text{Mm.}$$

Daher war die Capacität von Quincke's Condensator Nr. 17

$$c_e = \frac{1}{400}\,\text{Mikrofarad}_e = (1{\cdot}45)^2\,\text{Mm.}$$

Ferner gibt Quincke an

$$2a = 47 \cdot 1\,\text{Mm.}, \quad \alpha = 0 \cdot 346\,\text{Mm.}$$

(Seite 187), woraus ich nach Formel 23) finde:

$$D = 13 \cdot 1.$$

Herr Quincke gibt auf Seite 187 in der Tabelle für diesen Condensator $D = 1$ und für andere Condensatoren $D < 1$ an, was mir nur dann erklärlich ist, wenn er nicht, wie dies sonst allgemein üblich ist, als Einheit der Dielektricitätsconstante die der Luft wählt. Freilich ist wiederum die obige Zahl auffallend gross (vergleiche in Gordon's Elektricitätslehre die auf 134 folgende Tabelle) und muss jedenfalls als sehr unsicher bezeichnet werden.

Der obige Werth würde liefern

$$\varkappa = 0 \cdot 9942.$$

Um das Potential p zu schätzen, womit die Innenfläche von Quincke's Condensator geladen war, benützen wir dessen Angabe (Seite 168), dass 10 Funken der Massflasche in der Batterie von 6 Flaschen dem Potentiale von 5000 Daniell entsprechen.

Bei den auf Seite 169 angegebenen Versuchen vertheilten sich 20 Massflaschenfunken in 3 Leydenerflaschen und dem Kugelcondensator Nr. 17, welcher nach Seite 188 die Capacität einer Leydenerflasche hatte.

Es war also die Elektricitätsmenge, und daher auch deren Potential auf die Einheit der Elektricitätsmenge $2 \cdot \frac{6}{4}$mal so gross, also

15000 Daniell.

Es ist das Verhältniss der Maasse der elektromotorischen Kräfte

$$\frac{P_e}{P_m} = \frac{1}{v}$$

(vergleiche Wiedemann Seite 464). Ferner ist die elektromotorische Kraft eines Daniell in magnetischem Maasse

$$\text{Daniell}_m = 11 \cdot 10^{10} \frac{(\text{Mm.})^{3/2} (\text{Mgrmasse})^{1/2}}{(\text{sec.})^2}.$$

(Vergleiche Wiedemann, Seite 451, wo übrigens die Dimensionen unrichtig angegeben sind.)

Daraus folgt

$$\text{Daniell}_e = \frac{11}{29} \frac{(\text{Mm.})^{1/2} (\text{Mgr.})^{1/2}}{\text{sec.}}$$

und das Potential p im Innern des Kugelcondensators von 15000 Daniell wird

$$p = \frac{11 \cdot 15000}{29} \cdot \frac{(\text{Mm.})^{1/2} (\text{Mgr.})^{1/2}}{\text{sec.}} = 5620 \frac{(\text{Mm.})^{1/2} (\text{Mgr.})^{1/2}}{\text{sec.}}.$$

Nun ist noch λ und μ für Glas zu bestimmen, eine Bestimmung, die sicher nur als eine rohe Schätzung aufgefasst werden kann, gerade so wie auch alle übrigen, bisher bestimmten Grössen nur geschätzt werden konnten.

Wir wollen den Elasticitätscoëfficienten des bleifreien Glases gleich $7300 \frac{\text{Kilogewicht}}{(\text{Mm.})^2} = \frac{1}{E}$ (vergleiche Mousson's Physik, 1. Band, 2. Auflage, Seite 204) und nach Poisson die Quercontraction gleich $^1/_4$ der Längendilatation setzen, da Versuche, welche Wertheim in der Längsrichtung von Stäben angestellt hat, wegen der wahrscheinlichen Anisotropie des Glases jedenfalls auf dünne Lamellen, wie sie hier zur Anwendung kommen, keine Anwendung haben.

Dann ist (Lamé, Leçons, 2ième édition, pag. 76) $\lambda = \mu$,

$$\frac{5\lambda}{2} = \frac{1}{E} = 7300 \frac{\text{Kilogewicht}}{(\text{Mm.})^2} = \frac{7300 \cdot 10^6 \,\text{Mgrmasse}\; 9810}{\text{Mm.}\,(\text{sec.})^2} = \frac{716 \cdot 10^{11}\,\text{Mgr.}}{\text{Mm.}\,(\text{sec.})^2}.$$

Setzt man $\mu = \lambda$, so geht die Formel 15) über in

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{3(4-3\varkappa)\, D^2 p^2}{32\pi\alpha^2 . \left(\frac{5\lambda}{2}\right)}.$$

Die Substitution der angenommenen numerischen Werthe in diesem Ausdrucke liefert

$$\frac{\Delta v}{v} = 0{\cdot}000019,$$

während Quincke's Experimente ergaben

$$\frac{\Delta v}{v} = 0{\cdot}000010.$$

Trotz der grossen Verschiedenheit dieser beiden Werthe glaube ich doch, dass eine bessere Übereinstimmung gar nicht zu erwarten war, wenn man bedenkt, wie viele nur ungenau bekannte Grössen in der Rechnung benützt wurden (Elasticitätsmodul des Glases, Verhältnisszahl zwischen Länge und Quercontraction, Umrechnungszahl des magnetischen und elektrostatischen Masses, des Daniell in das erstere Mass, Dielektricitätsconstante des Glases, welch' letztere sicher für verschiedene Stärke und Dauer der Ladung verschieden ist etc.). Dazu kommt noch, dass manche Grössen, der Natur der Sache nach, nur angenähert bestimmt werden konnten, so die Capacität des Condensators in Mikrofaraden, das Potential der Leydenerflaschenladung in Daniell, endlich namentlich die Glasdicke, welche in unseren Formeln als constant vorausgesetzt wurde, während Quincke auf Seite 171 anführt, dass sie an einem Condensator, dessen mittlere Dicke er zu 0·22 Mm. in der Tabelle angibt, nach dem Zerbrechen zwischen 0·082 und 0·18 Mm. schwankend gefunden wurde. Die Wanddicke, sowie viele andere so unsicher bestimmbare Grössen kommen zudem in unserer Formel im Quadrate vor, so dass ihre Fehler sehr bedeutenden Einfluss auf das Resultat haben. Endlich geht aus Quincke's ausgezeichneten und vielseitigen Beobachtungen unzweifelhaft hervor, dass ausser den oben der Rechnung unterzogenen Ursachen jedenfalls noch andere, Erwärmungen, Änderung der Capillarkraft, Reibung etc. im Spiele sein müssen. Dies beweist die Verschiedenheit der Elektrostriction bei Füllung mit verschiedenen Flüssigkeiten, die Änderung der Dehnungs- und Torsionselasticität durch elektrische Ladung und noch Manches, worauf ich hier nicht näher eingehen kann.

Ich habe diese Berechnung des Absolutwerthes mehr durchgeführt, um an einem Beispiele zu zeigen, wie die Formeln numerisch zu behandeln sind, als weil ich glaubte, dass jetzt schon eine numerische Vergleichung möglich sei.

Da die Elektrostriction hauptsächlich nur von dem Producte $\frac{pD}{\alpha}$, also von der Elektricitätsmenge abhängt, mit welcher der Condensator geladen wird, so wäre es vortheilhaft, direct diese und zwar sowohl die zur Ladung nothwendige, als auch die bei der Entladung zum Vorschein kommende, nicht aber das Potential in elektrostatischem Masse zu messen.

Übrigens werde ich noch einmal auf die Formeln zurückkommen, welche man nach Maxwell's Theorie erhält, nach welcher schon der leere Raum eine sehr grosse Dielektricitätsconstante hat.

Die Möglichkeit einer Entscheidung zwischen beiden Theorien gerade aus der Elektrostriction, wäre nicht ausgeschlossen.

IV. Aufstellung der allgemeinen Gleichungen für die Elektrostriction.

Ich will zum Schlusse noch die allgemeinen Gleichungen entwickeln, welche für die Deformation eines beliebigen festen elastischen Körpers durch Magnetisirung oder Dielektrisirung gelten.

Die (magnetischen oder dielektrischen) nach den Coordinatenrichtungen geschätzten Momente der Volumseinheit im Punkte x, y, z des Körpers sollen

$$k\frac{d\varphi}{dx},\quad k\frac{d\varphi}{dy},\quad k\frac{d\varphi}{dz}$$

sein. Der Körper wirkt dann nach aussen genau so, als ob bloss seine Oberfläche mit Fluidum von der Flächendichte $-k\frac{d\varphi}{dN_i}$ belegt wäre. (Vergleiche hierüber: Kirchhoff, „Über den inducirten Magnetismus eines unbegrenzten Cylinders von weichem Eisen", Crelle's Journal, Band 48, dessen Bezeichnung ich auch folge.)

Es ist also das Potential, dessen negative Ableitungen nach x, y, z die auf die im Punkte x, y, z concentrirte Einheit positiven

Fluidums wirkenden Kräfte liefern, des ganzen im Körper und auf dessen Oberfläche angehäuften Fluidums

$$U = -k\int \frac{ds}{\varepsilon} \cdot \frac{d\varphi}{dN_i}, \tag{24}$$

wobei ds das Oberflächenelement des Körpers, ε dessen Entfernung vom Punkte x, y, z ist.

Ist noch V das Potential der äusseren magnetisirenden oder dielektrisirenden Kräfte, so hat man für den Fall, dass keine Coercitivkräfte vorhanden sind, nach Poisson's Theorie

$$k\frac{d\varphi}{dx} = -k\frac{dV}{dx} - k\frac{dU}{dx}$$

und ebenso für x und y, wofür man schreiben kann

$$\varphi + V + U = 0.$$

Nach einem bekannten Satze folgt aus der Gleichung 24)

$$\frac{dU}{dN_i} + \frac{dU}{dN_a} = 4\pi k\frac{d\varphi}{dN_i} = -4\pi k\frac{d(U+V)}{dN_i},$$

also wenn V inner und ausser der Körperfläche continuirlich ist

$$(1 + 4\pi k)\frac{d(U+V)}{dN_i} + \frac{d(U+V)}{dN_a} = 0,$$

eine ebenfalls allgemein bekannte Gleichung.

Ich will nur noch bemerken, dass die Grösse V bei Kirchhoff eine etwas andere Bedeutung hat als hier. Im Innern des Körpers stimmen beide überein; ausserhalb desselben aber bedeutet V bei Kirchhoff das Potential einer Oberflächenbelegung, deren Potential im Innern mit dem der äussern Kräfte übereinstimmt, also das negative Potential der Ladung, welche der Körper, wenn er leitend und mit der Erde verbunden wäre, unter dem Einflusse jener Kräfte annähme. (Einfach zusammenhängende Räume vorausgesetzt.)

Wir wollen jetzt zur Bestimmung der magnetischen, respective elektrischen Kräfte übergehen, welche die Theilchen im

Innern des Körpers aneinanderpressen. Legen wir durch den Punkt x, y, z des Körpers eine Schnittebene, welche mit den Coordinatenebenen Winkel bildet, deren Cosinus λ, μ, ν sich wie $\frac{d\varphi}{dx}:\frac{d\varphi}{dy}:\frac{d\varphi}{dz}$ verhalten, so werden wir auf der einen Seite dieser Ebene positives, auf der andern negatives Fluidum angehäuft finden.

Beider Dichte in der Nähe des Punktes x, y, z wird sein

$$k\left(\lambda\frac{d\varphi}{dx}+\mu\frac{d\varphi}{dy}+\nu\frac{d\varphi}{dz}\right)=k\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2}.$$

Suchen wir die Wirkung auf irgend ein Fluidumtheilchen von der elektrischen Masse ε in der Nähe des Punktes x, y, z, so können wir die Wirkung vernachlässigen, welche von der Fluidummasse herrührt, die jenen Theilen der Schnittebene anliegt, welche nicht sehr nahe am Punkte x, y, z liegen.

Wir brauchen also nur den Theil der Schnittebene zu betrachten, welcher sehr nahe an x, y, z liegt.

Er ist auf beiden Seiten mit Fluidum belegt, und zwar wird die Belegung, welche auf derselben Seite, wie das Theilchen ε liegt, im Durchschnitt keine, die auf der entgegengesetzten Seite aber die Anziehung

$$2\pi\varepsilon k\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2}$$

(vergleiche die bereits citirte Abhandlung Stefan's) auf dieses Theilchen ausüben.

Hieraus ergibt sich für die Gesammtkraft, mit welcher die beiden Fluidummassen, welche beiderseits der Flächeneinheit der Schnittfläche anliegen, sich anziehen, der Ausdruck

$$2\pi k^2\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2\right]. \tag{25}$$

Hiermit ist die Wirkung der im Innern des Körpers befindlichen Fluide erschöpft, da an allen Stellen in endlicher Entfernung

von x, y, z, gleichviel positives als negatives Fluidum sich befindet, deren Wirkung sich aufhebt.

Die äusseren Kräfte, sowie die an der Oberfläche des Körpers angehäuften Fluide üben auf die im Punkte x, y, z gedachte Einheit des Fluidums die Kraftcomponenten

$$-\frac{d(V+U)}{dx}=\frac{d\varphi}{dx}, \quad -\frac{d(V+U)}{dy}=\frac{d\varphi}{dy}, \quad -\frac{d(V+U)}{dz}=\frac{d\varphi}{dz}$$

aus, deren Resultirende

$$\sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2}$$

senkrecht auf der oben betrachteten Schnittfläche steht und die Fluide zu beiden Seiten derselben einander zu nähern strebt.

Substituirt man an Stelle der Einheit Fluidums, jene Menge, welche der Flächeneinheit der Schnittfläche anliegt, so erhält man für die Intensität, mit welcher in Folge der Wirksamkeit jener äusseren Kräfte, die durch die Einheit der Schnittfläche getrennten Körperstücke gegen einander gezogen werden, den Werth

$$k\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2\right]. \qquad 26)$$

Die Summe von 25) und 26)

$$S=k(1+2\pi k)\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2+\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2\right]$$

gibt also die Gesammtkraft, mit welcher die eben genannten Körperstücke, d. h. also die Moleküle des Körpers, welche zu beiden Seiten der Einheit der Schnittfläche anliegen, durch die magnetischen, respective elektrischen Kräfte gegen einander gezogen werden.

Die Kraft S hat offenbar ganz die Natur der elastischen Zugkräfte; wir wollen sie die magnetische Zugkraft nennen, denn auch eine elastische Zugkraft besteht in einer Anziehung der Moleküle zu beiden Seiten einer Schnittfläche.

Aus S können die magnetischen Zugkräfte, die auf die Flächeneinheit eines Flächenelementes wirken, das parallel einer

der Coordinatenebenen durch den Punkt x, y, z gelegt wird, genau nach den Regeln gefunden werden, welche Lamé in seinen Leçons sur la théorie mathématique de l'elasticité, 2ième édition, pag. 48, gibt.

Bezeichnen

$$N'_1,\ N'_2,\ N'_3,\quad T'_1,\ T'_2,\ T'_3$$

die magnetischen Zugkräfte, welche genau auf dieselben Flächenelemente genau in derselben Weise wirken, wie die gleich bezeichneten Kräfte Lamé's, nur dass sie nicht von elastischen Deformationen, sondern von elektrischen oder magnetischen Kräften herrühren, so erhalten wir die Werthe dieser Grössen aus Lamé's Formel 11), indem wir Lamé's Richtungen von x', y', z' identificiren mit unseren Coordinatenaxen, Lamé's Richtung der x mit der Normalen unserer Schnittebene und ausserdem setzen

$$N_1 = S,\ N_2 = N_3 = T_1 = T_2 = T_3 = 0.$$

Es wird dann

$$m_1 = \frac{1}{\rho}\frac{d\varphi}{dx},\quad m_2 = \frac{1}{\rho}\frac{d\varphi}{dy},\quad m_3 = \frac{1}{\rho}\frac{d\varphi}{dz},$$

wobei

$$\rho = \sqrt{\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2 + \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2}$$

und man findet

$$N'_1 = k(1+2\pi k)\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2,\qquad N'_2 = k(1+2\pi k)\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)^2,$$

$$N'_3 = k(1+2\pi k)\left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2,$$

$$T'_1 = k(1+2\pi k)\frac{d\varphi}{dy}\frac{d\varphi}{dz},\quad T'_2 = k(1+2\pi k)\frac{d\varphi}{dx}\frac{d\varphi}{dz},$$

$$T'_3 = k(1+2\pi k)\frac{d\varphi}{dx}\frac{d\varphi}{dy}.$$

Zu diesen Kräften kommen noch die gewöhnlichen Elasticitätskräfte, welche wir mit N''_1, N''_2 u. s. w. bezeichnen wollen

und welche genau so wie bei Lamé durch die Deformation des Körpers ausgedrückt sind.

In die Gleichung 4) Lamé's, pag. 66, ist dann statt $N_1, N_2 \ldots$ zu substituiren $N_1'+N_1'', N_2'+N_2'' \ldots$. Dadurch erhält man die Bedingungsgleichungen, welche für das Innere des Körpers erfüllt sein müssen. Bedenken wir, dass auf irgend einem Oberflächenelemente ds das freie Fluidum $-k\frac{d\varphi}{dN_i}ds$ vorhanden ist und dass die Wirkung der Oberflächenladung auf dasselbe so gefunden wird, als ob es halb noch im Innern, halb schon aussen wäre, so findet man für die elektrischen Kräfte, welche auf die Flächeneinheit von ds in den Coordinatenrichtungen wirken

$$X' = k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV}{dx}+\frac{dU_i}{2dx}+\frac{dU_a}{2dx}\right],$$

$$Y' = k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV}{dy}+\frac{dU_i}{2dy}+\frac{dU_a}{2dy}\right],$$

$$Z' = k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV}{dz}+\frac{dU_i}{2dz}+\frac{dU_a}{2dz}\right].$$

Bezeichnet man noch andere, etwa auf ds wirkende Kräfte mit X'', Y'', Z'', so hat man, gemäss Lamé, pag. 20, für jedes Oberflächenelement

$$X'+X'' = m(N_1'+N_1'')+n(T_3'+T_3'')+p(T_2'+T_2''),$$

$$Y'+Y'' = m(T_3'+T_3'')+n(N_2'+N_2'')+p(T_1'+T_1''),$$

$$Z'+Z'' = m(T_2'+T_2'')+n(T_1'+T_1'')+p(N_3'+N_3'').$$

Ist die x-Axe senkrecht zu ds nach aussen gerichtet, so wird

$$X' = -k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV}{dx}+\frac{dU_i}{2dx}+\frac{dU_a}{2dx}\right] = \frac{k}{2}\frac{d\varphi}{dN_i}\left[\frac{d\varphi}{dN_a}-\frac{d\varphi}{dN_i}\right],$$

$$Y' = -k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\frac{d\varphi}{dy},\quad Z' = -k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\frac{d\varphi}{dz}.$$

Bei dielektrischen Körpern wird häufig der Fall eintreten, dass Oberflächenelemente mit einem damit fest verbundenen, an sich nicht starren leitenden Überzug versehen sind. Ist dann h die auf der Flächeneinheit des Überzugs befindliche

Elektricitätsmenge, V' deren Potential, während $V''=V-V'$ das Potential der übrigen äusseren Kräfte ist, so hat man für solche Flächenelemente

$$X'=k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV_i}{dx}+\frac{dU_i}{2dx}+\frac{dU_a}{2dx}\right]-h\left[\frac{dV_i'}{2dx}+\frac{dV_a'}{2dx}+\frac{dV''}{dx}+\frac{dU_a}{dx}\right]$$

$$Y'=k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV_i}{dy}+\frac{dU_i}{2dy}+\frac{dU_a}{2dy}\right]-h\left[\frac{dV_i'}{2dy}+\frac{dV_a'}{2dy}+\frac{dV''}{dy}+\frac{dU_a}{dy}\right]$$

$$Z'=k\frac{d\varphi}{dN_i}\cdot\left[\frac{dV_i}{dz}+\frac{dU_i}{2dz}+\frac{dU_a}{2dz}\right]-h\left[\frac{dV_i'}{dz}+\frac{dV_a'}{2dz}+\frac{dV''}{dz}+\frac{dU_a}{dz}\right]$$

Ich bin im Vorhergehenden absichtlich von der (namentlich in Deutschland) üblichen Vorstellung von der Magnetisirung und Dielektrisirung als einer Trennung zweier entgegengesetzter Fluide ausgegangen, um zu zeigen, dass die Berechnung der Deformation vollkommen unabhängig ist von der Vorstellung, die man sich von der Natur der Magnetisirung oder Dielektrisirung macht. Natürlich würden sich dieselben Resultate und zwar noch leichter aus der Maxwell'schen Theorie ergeben, worauf ich vielleicht noch zurückkommen werde.

Es erübrigt mir noch wenige Worte über zwei sehr interessante Abhandlungen Kortewegs [1] zu sagen, wo ebenfalls die Elektrostriction eines Kugelcondensators auf ganz anderem Wege berechnet wird. Korteweg findet $\frac{\Delta v}{v}$ denselben Potenzen der Potentiales und der Dimensionen des Condensators proportional wie ich, so dass er unter anderen die später von Quincke experimentell gefundene Unabhängigkeit des $\frac{\Delta v}{v}$ vom Kugelvolum schon voraus berechnet hat.

Im übrigen jedoch stimmt seine Formel nicht mit der meinigen. Da er aber ganz andere Grössen einführt, so wäre die gleichzeitige Richtigkeit beider Formeln nicht ausgeschlossen, in welchem Falle sich dann eine interessante Gleichung für die Veränderung der Dielektricitätsconstante durch Druck ergäbe, wobei aber vielleicht noch die Veränderung des Elasticitätscoëfficienten durch Dielektrisirung berücksichtigt werden müsste.

[1] C. r. tome 88, pag. 1262. Wied. Ann. Bd. 9, pag. 48.

Theorie der Beschleunigungscurven.

Von Dip. Ing. **Ferdinand Wittenbauer,**
Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule zu Graz.

(Mit 15 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

1.

Bei der freien, krummlinigen Bewegung eines Punktes in der Ebene ändert sich im Allgemeinen die Richtung seiner Beschleunigung in jedem Zeitelemente; alle diese Richtungen umhüllen demnach in ihrer Aufeinanderfolge eine Curve, welche wir die Beschleunigungscurve nennen wollen. Jeder Punkt dieser Curve hat gewissermassen die Eigenschaft, momentan das Centrum einer Anziehung oder Abstossung zu werden, welche die Beschleunigung des bewegten Punktes hervorbringt.

Vorliegende Abhandlung hat den Zweck, das Wesen dieser Beschleunigungscurve einer Beleuchtung zu unterziehen.

2.

Zunächst soll gezeigt werden, wie man bei gegebener Bahn des Punktes zur Gleichung der Beschleunigungscurve gelangen kann. Ausser der Bahn muss selbstverständlich noch eine Bewegungsgrösse, also entweder die Geschwindigkeit oder die Grösse der Beschleunigung in jedem Punkte der Bahn, oder eine ihrer Componenten gegeben sein. Darnach gestaltet sich die Behandlung des Problems in verschiedener Weise.

I. Es sei die Bahn des Punktes $y = f(x)$ und die Geschwindigkeit desselben durch den Ausdruck $v = F(x)$ gegeben. Man suche die Gleichung der Beschleunigungscurve.

Nennen wir τ und ε die Winkel der Geschwindigkeits-, beziehungsweise der Beschleunigungsrichtung mit der Abscissenaxe, α den Winkel zwischen diesen beiden Richtungen; zählen wir

ferner die ersteren beiden von der Abscissenaxe, den letzteren von der Geschwindigkeitsrichtung aus, und zwar im entgegengesetzten Sinne der Uhrzeigerbewegung, so ist

Fig. 1.

$$\varepsilon = \alpha + \tau$$

und

$$\operatorname{tang} \varepsilon = \frac{\operatorname{tang} \alpha + \operatorname{tang} \tau}{1 - \operatorname{tang} \alpha . \operatorname{tang} \tau}$$

Bezeichnen wir mit γ die Beschleunigung des Punktes, mit ρ den Krümmungsradius der Bahn, so ist bekanntlich

$$\left.\begin{aligned} \gamma . \sin \alpha &= \frac{v^2}{\rho} \\ \gamma . \cos \alpha &= \frac{dv}{dt} \end{aligned}\right\} \quad 1)$$

Wenn wir die Derivirten der gegebenen Functionen $f(x)$ und $F(x)$ mit f' und f'', respective mit F' bezeichnen, so wird

$$\rho = \frac{[1 + (f')^2]^{3/2}}{f''}$$

und

$$v = \frac{dx}{dt} \sqrt{1 + (f')^2} = F(x)$$

woraus

$$\frac{dx}{dt} = \frac{F}{\sqrt{1 + (f')^2}}$$

daher

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{FF'}{\sqrt{1 + (f')^2}}$$

Durch Substitution dieser Ausdrücke in 1) erhält man

$$\gamma \sin \alpha = \frac{(F)^2 f''}{[1 + (f')^2]^{3/2}}$$

$$\gamma \cos \alpha = \frac{FF'}{[1 + (f')^2]^{1/2}}$$

und durch Division beider Gleichungen

$$\operatorname{tang}\alpha = \frac{Ff''}{F'[1+(f')^2]}$$

Da nun andererseits $\operatorname{tang}\tau = f'$ ist, so übergeht die Relation

$$\operatorname{tang}\varepsilon = \frac{\operatorname{tang}\alpha + \operatorname{tang}\tau}{1 - \operatorname{tang}\alpha . \operatorname{tang}\tau}$$

nach entsprechender Reduction in die folgende

$$\operatorname{tang}\varepsilon = \frac{Ff'' + F'f' + F'(f')^3}{F' + F'(f')^2 - Ff'f''}$$

eine Function von x, die wir mit $\Psi(x)$ bezeichnen wollen.

Die Gleichung der Beschleunigungsrichtung

$$\eta - y = \operatorname{tang}\varepsilon(\xi - x)$$

übergeht hiedurch in die folgende

$$\eta - f = \Psi(x).(\xi - x) \qquad 2)$$

Um hieraus die Gleichung der Beschleunigungscurve abzuleiten, differenziren wir die Gleichung 2) nach x, so wird

$$-f' = \Psi'(x).(\xi - x) - \Psi(x)$$

woraus

$$\xi - x = \frac{\Psi(x) - f'}{\Psi'(x)}$$

oder wenn wir für $\Psi(x)$ und $\Psi'(x)$ wieder kurz die Functionszeichen Ψ und Ψ' einführen

$$\xi = \frac{\Psi - f'}{\Psi'} + x \qquad 3)$$

und ebenso aus 2)

$$\eta - f = \frac{\Psi}{\Psi'}[\Psi - f']$$

oder

$$\eta = \frac{\Psi}{\Psi'}[\Psi - f'] + f \qquad 4)$$

Durch Elimination von x aus den beiden Gleichungen 3) und 4) erhält man

$$\varphi[\xi, \eta] = 0$$

als Gleichung der Beschleunigungscurve.

Ist die Geschwindigkeit als constante Grösse gegeben, so erhält man als Beschleunigungscurve die Evolute der Bahn.

Andererseits erhellt, dass jeder constante Factor in dem Ausdruck für die Geschwindigkeit ohne Einfluss auf die Beschleunigungscurve bleibt, da er in dem Ausdrucke für $\Psi(x)$ wegfallen müsste. Es ist also einerlei, ob man $v = C.F(x)$ oder $v = F(x)$ einführt.

Nachstehendes Beispiel möge obenstehendes Verfahren illustriren. Die Bahn des bewegten Punktes sei die Parabel

$$y = \frac{x^2}{p} = f(x),$$

die Geschwindigkeit sei durch den Ausdruck gegeben

$$v = F(x) = \frac{1}{x}.$$

Es solle die Gleichung der Beschleunigungscurve gesucht werden.

Bilden wir

$$f' = 2\frac{x}{p},\; f'' = \frac{2}{p}$$

und

$$F' = -\frac{1}{x^2}.$$

Substituirt man diese Werthe in die Formel für $\Psi(x)$, so erhält man

$$\Psi(x) = \frac{1}{p}\,\frac{8x^3}{p^2+8x^2},$$

somit

$$\Psi'(x) = \frac{1}{p}\,\frac{24p^2x^2+64x^4}{(p^2+8x^2)^2}$$

und nach Substitution dieser Ausdrücke in die Gleichungen 3) und 4)

$$\xi = -\frac{p^4}{4x}\frac{1}{3p^2+8x^2}$$

$$\eta = px^2.\frac{1}{3p^2+8x^2}.$$

Dividirt man diese Gleichungen durcheinander, so wird

$$\frac{\eta}{\xi} = -4.\frac{x^3}{p^3},$$

woraus

$$x^3 = -\frac{p^3\eta}{4\xi}$$

und

$$x^6 = \frac{p^6\eta^2}{16\xi^2}. \qquad 5)$$

Ferner kann aus obenstehender Gleichung für η der Ausdruck abgeleitet werden

$$x^2 = \frac{3\eta p^2}{p-8\eta}$$

oder

$$x^6 = \frac{27\eta^3p^6}{(p-8\eta p^3} \qquad 6)$$

und es folgt nach Gleichsetzung der Ausdrücke 5) und 6)

$$\underline{(p-8\eta)^3 = 432\eta\xi^2}$$

als verlangte Gleichung der Beschleunigungscurve.

II. Es ist die Bahn des Punktes $y=f(x)$ und die Componente der Geschwindigkeit $v_x = F(x)$ gegeben; man suche die Gleichung der Beschleunigungscurve.

Da

$$v_x = \frac{dx}{dt} = F$$

ist, so wird

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dF}{dt} = \frac{dF}{dx}\cdot\frac{dx}{dt} = F'.F$$

Ferner ist

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dx}\cdot\frac{dx}{dt} = f'.F$$

und

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{d^2y}{dx^2} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{dy}{dx} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = f''(F)^2 + f'\,FF.$$

Da $\frac{d^2x}{dt^2}$ und $\frac{d^2y}{dt^2}$ die Componenten der Beschleunigung nach den Coordinatenaxen sind, so erhalten wir durch Division der für sie abgeleiteten Ausdrücke

$$\frac{\frac{d^2y}{dt^2}}{\frac{d^2x}{dt^2}} = \operatorname{tang} \varepsilon = \frac{f''F + f'F'}{F'}.$$

Nun ist die Gleichung der Beschleunigungsrichtung

$$\eta - y = \operatorname{tang} \varepsilon . (\xi - x)$$

oder

$$\eta - f = \frac{f''F + f'F'}{F'} (\xi - x) \tag{7}$$

und durch Differenziation derselben nach x

$$-f' = \frac{f'''FF' + 2f''(F')^2 - f''FF''}{(F')^2} (\xi - x) - \frac{f''F + f'F'}{F'},$$

woraus sich ergibt

$$\xi = \frac{f''FF'}{f'''FF' + 2f''(F')^2 - f''FF''} + x \tag{8}$$

und mit Benützung der Gleichung 7)

$$\eta = \frac{f''F(f''F + f'F')}{f'''FF' + 2f''(F')^2 - f''FF''} + f \tag{9}$$

Eliminirt man aus den Gleichungen 8) und 9) das x, so erhält man in

$$\varphi(\xi, \eta) = 0$$

die Gleichung der Beschleunigungscurve.

Auch hier gilt die Bemerkung, dass jeder constante Factor in dem gegebenen Ausdrucke für die Componente v_x der Geschwindigkeit ohne Einfluss bleibt auf die Beschleunigungscurve.

Nimmt man v_x = Constant an, so wird

$$F' = F'' = 0$$

und die Gleichungen 8) und 9) übergehen in

$$\xi = \frac{0}{0} + x = \text{unbestimmt}$$

$$\eta = \infty + f = \infty.$$

Die Beschleunigungscurve ist also in diesem Falle der unendlich ferne Punkt der Ordinatenaxe Oy.

Macht man die Annahme

$$v_x = e^x,$$

so übergehen die Gleichungen 8) und 9) in

$$\xi = \frac{f''}{f''' + f''} + x$$

$$\eta = \frac{f''}{f''' + f''}(f'' + f') + f$$

Ist in diesem Falle die Bahn des Punktes eine Parabel von der Form

$$y = f(x) = \frac{x^2}{p},$$

so wird

$$f' = \frac{2x}{p}, \ f'' = \frac{2}{p}, \ f''' = 0,$$

mithin nach Substitution dieser Werthe in die Gleichungen für ξ und η

$$\xi = 1 + x$$

$$\eta = \frac{2}{p} + \frac{2x}{p} + \frac{x^2}{p} = \frac{1}{p}(1+x)^2 + \frac{1}{p},$$

woraus

$$\eta = \frac{1}{p}(\xi^2 + 1)$$

und

$$\eta p - 1 = \xi^2$$

Dies ist die Gleichung der Beschleunigungscurve; sie kann auch in der Form

Fig. 2.

$$\eta_1 = \xi^2$$

geschrieben werden, wenn

$$\eta p - 1 = \eta_1$$

gesetzt wird. Die Beschleunigungscurve ist somit wieder eine Parabel, und zwar eine gleichgelegene; ihr Parameter ist gleich der Einheit, ihr Scheitel liegt um $\frac{1}{p}$ über dem Scheitel der gegebenen Parabel.

Ist unter der gleichen Voraussetzung, dass $v_x = e^x$ sei, die Bahn des Punktes die Logistik

$$y = f(x) = e^x$$

so werden

$$f' = f'' = f''' = e^x$$

somit

$$\xi = x + \tfrac{1}{2}$$
$$\eta = 2e^x$$

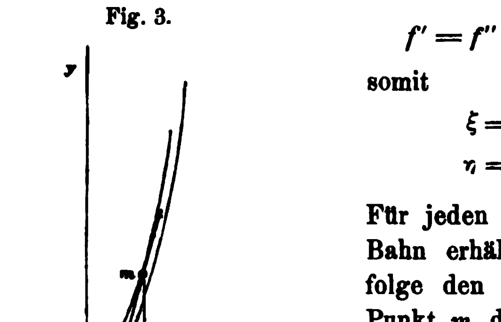


Fig. 3.

Für jeden Punkt M der Bahn erhält man demzufolge den entsprechenden Punkt m der Beschleunigungscurve, wenn man

$$\overline{Pp} = \tfrac{1}{2} = \tfrac{1}{2}\,\overline{oa}$$

und

$$\overline{pm} = 2\,\overline{PM}$$

macht (siehe nebenstehende

Figur). Die Verbindungslinie der Punkte M und m gibt die Beschleunigungsrichtung des Punktes M.

Die Gleichung der Beschleunigungscurve erhält man aus den oben stehenden Relationen für ξ und η, indem man x aus ihnen eliminirt, nämlich

$$\eta = \frac{2}{\sqrt{e}} \cdot e^{\xi}$$

oder

$$\eta = 1.21306 \ldots . e^{\xi}$$

III. Es ist die Bahn des Punktes $y = f(x)$ und die Grösse der Beschleunigung durch den Ausdruck $\gamma = F(x)$ gegeben; man suche die Gleichung der Beschleunigungscurve.

Bekanntlich ist die Beschleunigung des bewegten Punktes durch den Ausdruck gegeben

$$\gamma = F(x) = \sqrt{\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)^2}$$

woraus folgt

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)^2 = F^2 \qquad 10)$$

Nun ist nach früher

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \frac{d^2y}{dx^2} \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \frac{dy}{dx} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} = f'' \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + f' \cdot \frac{d^2x}{dt^2}$$

und

$$\left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)^2 = (f'')^2 \left(\frac{dx}{dt}\right)^4 + 2f''f' \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \frac{d^2x}{dt^2} + (f')^2 \left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2$$

somit

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2 + \left(\frac{d^2y}{dt^2}\right)^2 =$$

$$= (f'')^2 \left(\frac{dx}{dt}\right)^4 + 2f''f' \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \frac{d^2x}{dt^2} + \left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2 [1 + (f')^2]$$

und nach Vergleich mit Gleichung 10)

$$\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)^2 [1 + (f')^2] + 2f''f' \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \frac{d^2x}{dt^2} + (f'')^2 \left(\frac{dx}{dt}\right)^4 = F^2$$

Setzen wir hierin $\frac{dx}{dt} = z$, so wird $\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{dz}{dx} \cdot z$ und es übergeht die obige Differentialgleichung in die folgende

$$z^2 \left(\frac{dz}{dx}\right)^2 [1 + (f')^2] + 2f''f'z^3 \frac{dz}{dx} + (f'')^2 z^4 = F^2$$

woraus man findet

$$z = \Psi(x)$$

Nun kann der Winkel ε der Beschleunigungsrichtung mit der Abscissenaxe aus der Formel bestimmt werden

$$\operatorname{tang} \varepsilon = \frac{\frac{d^2y}{dt^2}}{\frac{d^2x}{dt^2}} = \frac{d\left(\frac{dy}{dt}\right)}{d\left(\frac{dx}{dt}\right)} = \frac{d\left(\frac{dy}{dx} \cdot \frac{dx}{dt}\right)}{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}$$

$$= \frac{d(f'z)}{dz} = \frac{d(f'z)}{dx} \cdot \frac{dx}{dz} = \frac{d(f'\Psi)}{dx} \cdot \frac{1}{\Psi'}$$

oder

$$\operatorname{tang} \varepsilon = \frac{(f'\Psi)'}{\Psi'}$$

mithin ist die Gleichung der Beschleunigungsrichtung

$$\eta - f = \frac{(f'\Psi)'}{\Psi'}(\xi - x)$$

woraus man auf dem bekannten Wege durch Differenziren nach x und Eliminiren von x die Gleichung der Beschleunigungscurve findet.

Auf ähnlichem Wege ist vorzugehen, wenn eine Componente der Beschleunigung als gegeben angesehen werden kann.

3.

Es kann die Beschleunigungscurve gegeben sein, und die Beschleunigung selbst der Grösse nach; hingegen soll die Bahn des Punktes gesucht werden. Mit der Auflösung dieser Aufgabe beschäftigt sich dieser Abschnitt.

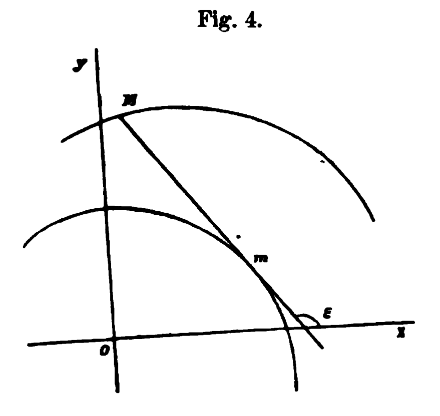
Vor Allem muss bemerkt werden, dass die Grösse der Beschleunigung in zweifacher Weise gegeben erscheinen kann,

entweder als Function von ξ und η, oder als Function von x und y, und es soll darnach eine Scheidung der Aufgabe vorgenommen werden.

A. Ist $\eta = \varphi(\xi)$ als Gleichung der Beschleunigungscurve, und $\gamma = F(\xi)$ als Grösse der Beschleunigung gegeben, so kann die Aufgabe auch mit folgenden Worten ausgedrückt werden:

Jeder Punkt einer gegebenen Curve beschleunigt den bewegten Punkt mit einer bestimmten Beschleunigungsgrösse tangentiell an die Curve. Welches ist die Bahn des bewegten Punktes? Nennt man φ' die erste Derivirte der Function φ, so ist die Beschleunigungsrichtung gegeben durch

Fig. 4.



$$\operatorname{tang} \varepsilon = \varphi'$$

Es sind also die Componenten X und Y der Beschleunigung nach den Coordinatenaxen gegeben durch die Gleichungen

$$X = \gamma . \cos \varepsilon = \frac{F}{\sqrt{1+(\varphi')^2}} = f_1(\xi)$$

$$Y = \gamma . \sin \varepsilon = \frac{F\varphi'}{\sqrt{1+(\varphi')^2}} = f_1(\xi) . \varphi'$$

da ferner M und m in einer Tangente an die Beschleunigungscurve liegen, so lässt sich schreiben

$$y - \varphi = \varphi' . (x - \xi) \tag{11}$$

Setzt man hiezu die oben angeführten Relationen in der Form

$$X = \frac{d^2x}{dt^2} = f_1 \tag{12}$$

$$Y = \frac{d^2y}{dt^2} = f_1 . \varphi' \tag{13}$$

so folgt durch Elimination von ξ und t aus den letzten drei Gleichungen die Gleichung der Bahn.

Die Elimination von t kann zweckmässig folgendermassen vorgenommen werden.

Es ist offenbar

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dy}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = y' \cdot \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = y'' \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + y' \frac{d^2x}{dt^2}$$

somit nach 12) und 13)

$$f_1 \varphi' = y'' \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + y' \cdot f_1 \qquad 14)$$

woraus

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = f_1 \frac{\varphi' - y'}{y''}$$

Differenzirt man 14) nach t, so wird

$$[f_1 \varphi']' \cdot \frac{d\xi}{dt} = y'' f_1 \frac{dx}{dt} + y' f_1' \frac{d\xi}{dt} + 2y'' \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + y''' \left(\frac{dx}{dt}\right)^3$$

oder wenn man für $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ und $\frac{d^2x}{dt^2}$ die oben angeführten Werthe einsetzt:

$$[f_1 \varphi']' \cdot \frac{d\xi}{dt} = 3y'' f_1 \frac{dx}{dt} + y' f_1' \frac{d\xi}{dt} + \frac{y'''}{y''} \cdot f_1 (\varphi' - y') \frac{dx}{dt}$$

und wenn man die ganze Gleichung durch $\frac{d\xi}{dt}$ dividirt:

$$[f_1 \varphi']' = y' f_1' + 3y'' f_1 \frac{dx}{d\xi} + \frac{y'''}{y''} f_1 (\varphi' - y') \cdot \frac{dx}{d\xi}$$

Um $\frac{dx}{d\xi}$ zu erhalten, differenziren wir Gleichung 11) nach ξ, so wird

$$y' \cdot \frac{dx}{d\xi} - \varphi' = \varphi''(x - \xi) + \varphi' \left(\frac{dx}{d\xi} - 1\right)$$

oder

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{\varphi''(x - \xi)}{y' - \varphi'}$$

Setzt man diesen Werth in obige Gleichung ein, so wird

$$[f_1\varphi']' = y'f_1' + 3y''f_1 \cdot \frac{\varphi''(x-\xi)}{y'-\varphi'} - \frac{y'''}{y''}f_1\varphi''(x-\xi)$$

welche Gleichung man auch in der Form schreiben kann

$$\frac{y'''}{y''} - \frac{3y''}{y'-\varphi'} + \frac{f_1\varphi'' + f_1'\varphi' - y'f_1'}{f_1\varphi''(x-\xi)} = 0$$

Bringt man diese Gleichung mit den oben angeführten

$$y - \varphi = \varphi'(x-\xi)$$

in Verbindung und eliminirt aus beiden das Argument ξ, so erhält man die Differentialgleichung der Bahn.

B. Ist $\eta = \varphi(\xi)$ als Gleichung der Beschleunigungscurve, $\gamma = F(x, y)$ als Grösse der Beschleunigung gegeben, so kann die Aufgabe auch mit folgenden Worten ausgedrückt werden: Jedem Punkte einer Ebene entspricht eine bestimmte Beschleunigungsgrösse $\gamma = F(x, y)$; welche Punkte dieser Ebene, d. i. welche Bahn wird demnach der bewegte Punkt durchlaufen müssen, wenn seine Beschleunigung stets tangentiell an eine gegebene Curve $\eta = \varphi(\xi)$ bleiben soll?

Wir verwenden zur Lösung dieser Aufgabe das Princip der lebendigen Kraft

$$Xdx + Ydy = \tfrac{1}{2}dv^2$$

worin übereinstimmend mit Früherem X und Y die Componenten der Beschleunigung nach den Coordinatenaxen und v die Geschwindigkeit des bewegten Punktes bezeichnen.

Nun ist

$$\gamma \sin\alpha = \frac{v^2}{\rho}$$

somit ist

$$v^2 = \gamma\rho \sin\alpha$$

und

$$dv^2 = d(\gamma\rho \sin\alpha)$$

also

$$Xdx + Ydy = \tfrac{1}{2}d(\gamma\rho \sin\alpha) \qquad 15)$$

Bilden wir vorerst den linken Theil dieser Gleichung, so wird mit Benützung früherer Relationen dieses Abschnittes

$$Xdx + Ydy = \frac{F}{\sqrt{1+(\varphi')^2}}\,dx + \frac{F\varphi'}{\sqrt{1+(\varphi')^2}}\,dy$$

$$= F.\frac{1+\varphi' y'}{\sqrt{1+(\varphi')^2}}\,dx \qquad 16)$$

wenn wir wieder $\frac{dy}{dx}$ mit y' bezeichnen.

Um den rechten Theil der Gleichung 15) zu bilden, bemerken wir, dass

$$\rho = \frac{[1+(y')^2]\sqrt{1+(y')^2}}{y''}$$

worin $y'' = \frac{d^2y}{dx^2}$ ist. — Ferner ist nach Abschnitt Nr. 2 der Winkel

$$\alpha = \varepsilon - \tau$$

es wird also

$$\operatorname{tang}\alpha = \frac{\operatorname{tang}\varepsilon - \operatorname{tang}\tau}{1+\operatorname{tang}\varepsilon\,.\,\operatorname{tang}\tau} = \frac{\varphi' - y'}{1+\varphi' y'}$$

$$\sin\alpha = \frac{\operatorname{tang}\alpha}{\sqrt{1+\operatorname{tang}^2\alpha}} = -\frac{y'-\varphi'}{\sqrt{1+(\varphi')^2}\,.\,\sqrt{1+(y')^2}}$$

und

$$\gamma\rho\sin\alpha = -\gamma\,.\,\frac{[1+(y')^2](y'-\varphi')}{y''\sqrt{1+(\varphi')^2}} \qquad 17)$$

mithin nach Substitution der Ausdrücke 15) und 16) in 17)

$$2F\,.\,\frac{1+\varphi' y'}{\sqrt{1+(\varphi')^2}} + \frac{d}{dx}\left\{F\frac{[1+(y')^2]\,(y'-\varphi')}{y''\sqrt{1+(\varphi')^2}}\right\} = 0$$

Führt man die angezeigte Differentiation aus, so erhält man nach angemessener Reduction die Differentialgleichung

$$y'''(y'-\varphi') - 3(y'')^2 - y''[A(y')^2 + By' + C] = 0 \qquad 18)$$

worin A, B und C Functionen von x und y sind von der Form

$$A = \frac{\frac{\partial F}{\partial y}}{F} - \frac{\varphi'\,.\,\frac{\partial\varphi'}{\partial y}}{1+(\varphi')^2}$$

$$B = \frac{\frac{\partial F}{\partial x} - \varphi' \frac{\partial F}{\partial y}}{F} - \frac{\frac{\partial \varphi'}{\partial x} + \varphi' \frac{\partial \varphi'}{\partial y}}{1+(\varphi')^2}$$

$$C = -\frac{\varphi' \frac{\partial F}{\partial x}}{F} - \frac{\frac{\partial \varphi'}{\partial x}}{1+(\varphi')^2}$$

Es wurde bei dieser Rechnung die Grösse φ' stillschweigend als Function von x und y angenommen, obwohl sie ursprünglich eine Function von ξ ist. Diese neue Function von x und y kann nämlich auf folgende Weise ermittelt werden. Die Gleichung der Tangente an die Beschleunigungscurve ist

$$y - \varphi = \varphi'(x - \xi)$$

woraus man finden kann

$$\xi = \Psi(x, y)$$

demnach

$$\eta = \varphi(\xi) = \varphi[\Psi(x, y)]$$

also

$$\varphi' = \frac{y - \varphi}{x - \xi} = \frac{y - \varphi[\Psi(x, y)]}{x - \Psi(x, y)}$$

Beispiel: Die Beschleunigung γ sei constant; ihre Richtung bleibe diesselbe. $(\varphi' = \alpha, \gamma = g)$.

Dann ist

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial y} = 0$$

und mithin

$$A = 0, \quad C = 0.$$

Die Differentialgleichung reducirt sich somit auf

$$y'''(y' - a) - 3(y'')^2 = 0$$

Setzt man $\frac{dy}{dx} = p$, so wird diese Gleichung

$$\frac{d^2 p}{dx^2}(p - a) - 3\left(\frac{dp}{dx}\right)^2 = 0$$

und

$$\frac{\frac{d^2p}{dx^2}}{\left(\frac{dp}{dx}\right)^2} = \frac{3}{p-a}\,dx = \frac{3}{p-a}\cdot\frac{dx}{dp}\cdot dp$$

woraus folgt

$$\frac{d\left(\frac{dp}{dx}\right)}{\frac{dp}{dx}} = \frac{3}{p-a}\cdot dp$$

Integrirt, erhält man

$$\int\left(\frac{dp}{dx}\right) = 3\,l(p-a) + C$$

$$\frac{dp}{dx} = C_1\,(p-a)^3$$

woraus

$$dx = \frac{1}{C_1}\,(p-a)^{-3}\,dp$$

Nochmals integrirt:

$$x = -\frac{1}{2C_1(p-a)^2} + C_2$$

Hieraus findet man

$$p = \frac{dy}{dx} = a + \frac{1}{\sqrt{2C_1\,(C_2-x)}}$$

$$dy = a dx + \frac{dx}{\sqrt{2C_1\,(C_2-x)}}$$

und integrirt

$$(y-ax-C_3)^2 . 2C_1 - 4(C_2-x) = 0$$

die Gleichung der gesuchten Bahn. Es ist eine Kegelschnittslinie, speciell eine Parabel, da das charakteristische Binom die Form annimmt:

$$4a^2 - 4a^2 = 0.$$

4.

Die Bewegung eines Punktes in der Ebene ist vollkommen bestimmt, wenn ausser seinem anfänglichen Bewegungszustand noch die Bahn und die Beschleunigungscurve gegeben sind.

Ist $y = f(x)$ wieder die Gleichung der Bahn und $\eta = \varphi(\xi)$ die Gleichung der Beschleunigungscurve, so kann die Richtung der Beschleunigung jederzeit durch die Tangente von dem bewegten Punkte aus an die Beschleunigungscurve bestimmt, und als Function von x ausgedrückt werden, wie im vorigen Abschnitte gezeigt wurde; man findet also

Fig. 5.

$$\varphi'(\xi) = \frac{\frac{d^2y}{dt^2}}{\frac{d^2x}{dt^2}} = F(x)$$

oder kurz

$$\frac{d^2y}{dt^2} = F.\frac{d^2x}{dt^2} \tag{19}$$

Da nun

$$\frac{d^2y}{dt^2} = y''\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + y'\frac{d^2x}{dt^2}$$

ist, so wird mit Benützung von 19)

$$F\frac{d^2x}{dt^2} = y''\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + y'\frac{d^2x}{dt^2}$$

oder

$$(F-y')\frac{d^2x}{dt^2} = y''\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

$$\frac{d\left(\frac{dx}{dt}\right)}{\frac{dx}{dt}} = \frac{y''dx}{F-y'}$$

und integrirt

$$l\left(\frac{dx}{dt}\right) = \int\frac{y''dx}{F-y'} + \text{Constante}$$

$$\frac{dx}{dt} = C.e^{\int\frac{y''dx}{F-y'}} \tag{20}$$

und

$$\frac{dy}{dt} = y' \frac{dx}{dt} = Cy' . e^{\int \frac{y''dx}{F-y'}} \qquad 21)$$

mithin die Geschwindigkeit

$$v^2 = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 = C^2[1+(y')^2]e^{2\int \frac{y''dx}{F-y'}} \qquad 22)$$

Nun ist mit Benützung bekannter Bezeichnungen die Beschleunigung

$$\gamma = \frac{v^2}{\rho . \sin \alpha}$$

und da nach früher

$$\frac{1}{\rho \sin \alpha} = \frac{y'' \sqrt{1+F^2}}{[1+(y')^2](F-y')}$$

so wird in Verbindung mit Gleichung 22)

$$\gamma = C^2 \frac{y'' \sqrt{1+F^2}}{F-y'} . e^{2\int \frac{y''dx}{F-y'}} \qquad 23)$$

Aus 20) findet man ferner

$$dt = \frac{1}{C} . e^{-\int \frac{y''dx}{F-y'}} . dx$$

somit nach Integration

$$t - t_0 = \frac{1}{C} \int e^{\int \frac{y''dx}{y'-F}} dx + C_1 \qquad 24)$$

ein Ausdruck für die Zeit oder die Dauer der Bewegung.

Ist beispielsweise die Beschleunigungscurve der unendlich ferne Punkt, oder bleibt mit andern Worten die Beschleunigungsrichtung dieselbe, so ist

$$F = \text{constant} = a$$

mithin

$$\int \frac{y''dx}{y'-a} = l(y'-a)$$

und

$$e^{\int \frac{y'' dx}{y'-a}} = y'-a$$

somit nach den Formeln 20) bis 24)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{y'-a}$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{Cy'}{y'-a}$$

$$v = \frac{C}{y'-a}\sqrt{1+(y')^2}$$

$$\gamma = C^2\sqrt{1+a^2} \cdot \frac{y''}{(a-y')^3}$$

$$t-t_0 = \frac{1}{C}(y-ax)+C_1$$

Nimmt man die Beschleunigungsrichtung noch specieller parallel zur Abscissenaxe an, so wird $a = 0$, und es übergehen die oben angeführten Formeln in

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{y'}$$

$$\frac{dy}{dt} = C$$

$$v = \frac{C}{y'}\sqrt{1+(y')^2}$$

$$\gamma = C^2 \frac{y''}{(y')^3}$$

$$t-t_0 = \frac{1}{C}y + C_1$$

Beispiel: Die Bahn des Punktes sei der Kreis $x^2+y^2 = R^2$; die Beschleunigungscurve sei durch die Gleichung gegeben

$$(4\xi^2+4\eta^2-R^2)^3 = 27R^4\eta^2$$

Es soll die Grösse der Beschleunigung des bewegten Punktes aufgesucht werden.

Die Gestalt der Beschleunigungscurve ergibt sich aus folgender Betrachtung. Alle Punkte der Curve liegen innerhalb des Kreises vom Radius R und ausserhalb des Kreises vom Radius $\frac{R}{2}$; letzteres folgt daraus, weil

$$4(\xi^2+\eta^2) > R^2$$

oder

$$\xi^2+\eta^2 > \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

sein muss, wenn die linke Seite der Gleichung positiv werden soll, was durch die rechte Seite verlangt wird.

Bezeichnen wir ferner mit ρ und φ die Polarcoordinaten der Curve, so ist deren Polargleichung

$$(4\rho^2-R^2)^3 = 27R^4\rho^2\cos^2\varphi$$

oder

$$4\rho^2-R^2 = 3R^{4/3}\rho^{2/3}\cos^{2/3}\varphi,$$

woraus

$$\cos^{2/3}\varphi = \frac{4\rho^2-R^2}{3R^{4/3}\rho^{2/3}}$$

und mithin auch

$$\cos^{2/3}\varphi = \frac{4\left(\frac{\rho}{R}\right)^2-1}{3\left(\frac{\rho}{R}\right)^{2/3}}.$$

Der Werth dieses Bruches ist grösser, gleich oder kleiner als eins, je nachdem $\frac{\rho}{R}$ grösser, gleich oder kleiner als eins ist; da nun $\cos^{2/3}\varphi$ nicht grösser als eins sein darf, so kann auch $\frac{\rho}{R}$ nicht grösser als eins sein, d. h. die Curve liegt ganz innerhalb des Kreises vom Radius R.

Der erste Differentialquotient der Gleichung der Curve ergibt sich mit

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \frac{4\xi\eta^{1/3}}{R^{2/3}-4\eta^{2/3}}.$$

Es wird also für

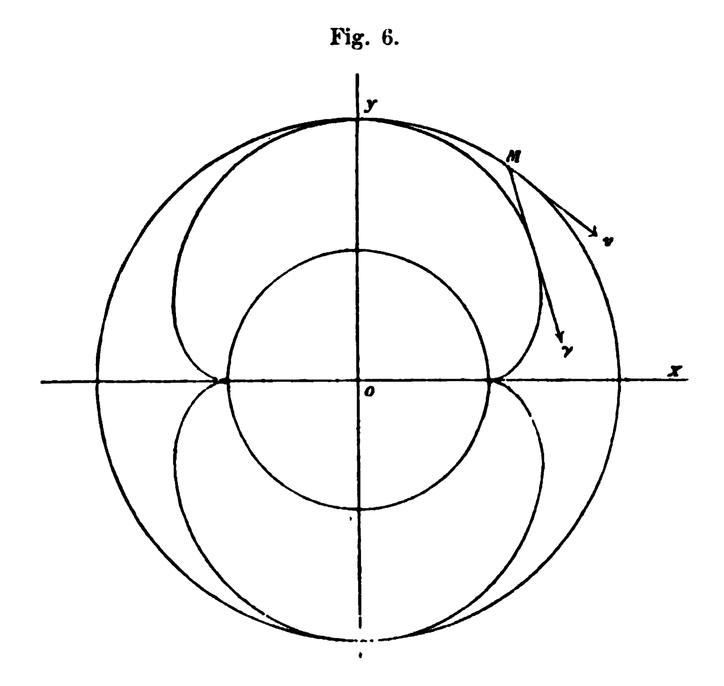
$$\xi = 0 \,\ldots\ldots\, \eta = \pm R \,\ldots\ldots\, \frac{d\eta}{d\xi} = 0$$

$$\xi = \pm \frac{R}{2} \ldots\ldots \eta = 0 \ldots\ldots\ldots \frac{d\eta}{d\xi} = 0$$

$$\xi = \pm \frac{R\sqrt{2}}{2} \ldots \eta = \pm \frac{R\sqrt{2}}{4} \ldots \frac{d\eta}{d\xi} = \infty.$$

Die Gestalt der Curve ist demnach folgende:

Fig. 6.



Um das Gesetz der Beschleunigung zu finden, ist es vorerst nöthig, die Function F aufzusuchen, d. h. den Differentialquotienten $\frac{d\eta}{d\xi}$ als Function von x und y darzustellen.

Die Gleichung der Curve ist

$$(4\xi^2 + 4\eta^2 - R^2)^3 \doteq 27R^4\eta^2$$

oder

$$4\xi^2 + 4\eta^2 - R^2 = 3R^{4/3}\eta^{2/3},$$

woraus

$$4\xi^2 = R^2 + 3R^{4/3}\eta^{2/3} - 4\eta^2 = (R^{2/3} + 2\eta^{2/3})^2 (R^{2/3} - \eta^{2/3})$$

und

$$2\xi = (R^{2/3} + 2\eta^{2/3})\sqrt{R^{2/3} - \eta^{2/3}}.$$

Nun ist die Gleichung der Tangente an die Beschleunigungscurve

$$y - \eta = \frac{d\eta}{d\xi}(x - \xi)$$

oder mit Benützung des früher abgeleiteten Werthes für den Differentialquotienten

$$y - \eta = \frac{4\xi\eta^{1/3}}{R^{4/3} - 4\eta^{4/3}}(x - \xi)$$

und

$$(y - \eta)(R^{4/3} - 4\eta^{4/3}) = 2\xi\eta^{1/3}(2x - 2\xi)$$

und wenn wir hierin den oben erhaltenen Werth für 2ξ substituiren:

$$(R^{4/3} - 4\eta^{4/3})(y - \eta) = \eta^{1/3}(R^{2/3} + 2\eta^{2/3})\sqrt{R^{2/3} - \eta^{2/3}}$$
$$[2x - (R^{2/3} + 2\eta^{2/3})\sqrt{R^{2/3} - \eta^{2/3}}]$$

oder da

$$R^{4/3} - 4\eta^{4/3} = (R^{2/3} + 2\eta^{2/3})(R^{2/3} - 2\eta^{2/3})$$

ist, so wird

$$(R^{2/3} - 2\eta^{2/3})(y - \eta) = 2x\eta^{1/3}\sqrt{R^{2/3} - \eta^{2/3}} - \eta^{1/3}(R^{2/3} + 2\eta^{2/3})(R^{2/3} - \eta^{2/3}).$$

Diese Gleichung gibt nach gehöriger Reduction

$$2x\eta^{1/3}\sqrt{R^{2/3} - \eta^{2/3}} = \eta^{1/3}R^{4/3} + yR^{2/3} - 2y\eta^{2/3}$$

Quadrirt:

$$4x^2\eta^{2/3}(R^{2/3} - \eta^{2/3}) = [\eta^{1/3}R^{4/3} + yR^{2/3} - 2y\eta^{2/3}]^2$$

und reducirt:

$$4\eta^{4/3}R^{2/3} - 4y\eta - 3\eta^{2/3}R^{4/3} + 2y\eta^{1/3}R^{2/3} + y^2 = 0$$

oder auch

$$[y - \eta^{1/3}R^{2/3}][y - 4\eta + 3\eta^{1/3}R^{2/3}] = 0.$$

Entscheiden wir uns nun, welche der möglichen Tangenten an die Beschleunigungscurve als Beschleunigungsrichtung zu wählen sei; wir benützen jene, für welche der obigen Gleichung zufolge

stattfindet

$$y-\eta^{1/3}R^{2/3}=0$$

oder

$$\eta^{1/3}=\frac{y}{R^{2/3}} \tag{25}$$

Nun ist nach früher

$$2\xi=(R^{2/3}+2\eta^{2/3})\sqrt{R^{2/3}-\eta^{2/3}}$$

und wenn wir den Werth für η aus 25) substituiren:

$$2\xi=\left(R^{2/3}+2\frac{y^2}{R^{4/3}}\right)\sqrt{R^{2/3}-\frac{y^2}{R^{4/3}}}$$

oder

$$2\xi=\frac{1}{R^2}(R^2+2y^2)\sqrt{R^2-y^2}=\frac{1}{R^2}(R^2+2y^2)x \tag{26}$$

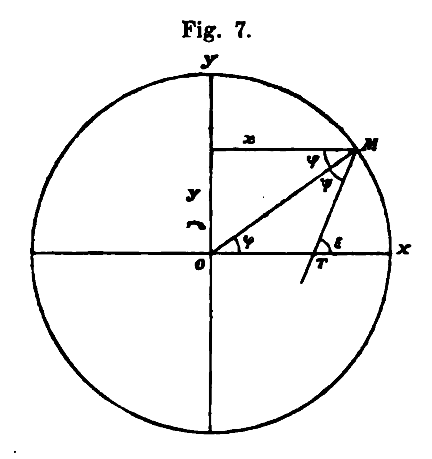
Es wird also der Differentialquotient $\frac{d\eta}{d\xi}$ nach Substitution von η und ξ aus den Gleichungen 25) und 26)

$$\frac{d\eta}{d\xi}=\frac{4\xi\eta^{1/3}}{R^{4/3}-4\eta^{4/3}}=\frac{2x(R^2+2y^2)y}{R^4-4y^4}$$

$$\frac{d\eta}{d\xi}=\frac{2xy}{R^2-2y^2}=\frac{2xy}{x^2-y^2}$$

Bezeichnen wir mit ε den Winkel zwischen der Tangente der Beschleunigungscurve und der Abscissenaxe, mit φ den Polarwinkel der Kreispunkte bezüglich der gleichen Axe, wie es in nebenstehender Figur ersichtlich ist, so kann der Ausdruck für $\frac{d\eta}{d\xi}$ auch geschrieben werden

Fig. 7.



$$\operatorname{tg}\varepsilon=\frac{2\frac{y}{x}}{1-\left(\frac{y}{x}\right)^2}=\frac{2\operatorname{tg}\varphi}{1-\operatorname{tg}^2\varphi}$$

mithin

$$\varepsilon = 2\varphi$$

daher ist

$$\Psi = \varphi .$$

Jede Beschleunigungsrichtung bildet also mit dem ihr entsprechenden Radius des Kreises den gleichen Winkel, welchen derselbe mit der Abscissenaxe einschliesst. — Daraus ergibt sich eine einfache Construction der Beschleunigungsrichtung für jeden Punkt des Kreises (siehe Fig. 8); denn der Punkt T ist stets der Scheitel eines gleichschenkligen Dreieckes OMT, dessen Basis der betreffende Radius des Kreises ist.

Fig. 8.

Beschreibt man also aus O einen Kreis vom Radius $\frac{R}{2}$, so findet man die Beschleunigungsrichtung für jeden Punkt M des Kreises mit dem Radius R, indem man den Radius OM zieht, in dessen Schnittpunkt m mit dem kleinen Kreise eine Senkrechte auf OM errichtet, und dieselbe zum Schnitt bringt mit der Abscissenaxe. Der dadurch erhaltene Schnittpunkt T ist ein Punkt der gesuchten Beschleunigungsrichtung.

Die Function F, die wir zur Ermittlung der Beschleunigungsgrösse benöthigen, ist jetzt also in der Form gegeben

$$F = \frac{2xy}{x^2 - y^2}.$$

Ferner sind die Differentialquotienten für die Gleichung der Bahn im gegebenen Falle

$$y' = -\frac{x}{y} \text{ und } y'' = -\frac{R^2}{y^3}.$$

Somit wird das in Gleichung 23) für die Beschleunigungsgrösse vorkommende Integrale

$$\int \frac{y'' dx}{F-y'} = -\int \frac{y(y^2-x^2)dx}{xy^3} = -\int \frac{dx}{x} + \int \frac{xdx}{R^2-x^2}$$

$$= -l(x\sqrt{R^2-x^2}) = -l(xy),$$

also

$$e^{2\int \frac{y'' dx}{F-y'}} = \frac{1}{x^2 y^2}$$

und

$$\gamma = C^2 R^2 \frac{1}{x^3 y^4}$$

Ferner ist nach 20), 21), 22)

$$v_x = \frac{C}{xy}, \quad v_y = -\frac{C}{y^2}, \quad v = \frac{CR}{xy^2}.$$

Nach Gleichung 24) wird endlich für die Zeit

$$t - t_0 = C_1 - \frac{1}{3C} y^3$$

Den kleinsten Werth erreicht die Beschleunigung, wenn das Product $x^3 y^4$ ein Maximum wird, d. i., wie leicht gezeigt werden kann, in dem Punkte

$$x = \sqrt{\frac{3}{7}} R, \quad y = \sqrt{\frac{4}{7}} R$$

und zwar wird daselbst die Beschleunigung

$$\gamma = \frac{343\sqrt{21}}{144} \frac{C^2}{R^5}.$$

Ebenso erreicht die Geschwindigkeit v den kleinsten Werth, wenn xy^2 ein Maximum wird, was der Fall ist für den Punkt

$$x = \sqrt{\frac{1}{3}} R, \quad y = \sqrt{\frac{2}{3}} R$$

und zwar wird daselbst die Geschwindigkeit

$$v = \frac{3\sqrt{3}}{2} \frac{C}{R^2}.$$

5.

Es soll nun besprochen werden, in welchem Umfange die beiden so wichtigen Principe der Mechanik, das Princip der Flächen, und jenes der lebendigen Kraft bei gegebener Beschleunigungscurve zur Verwendung gelangen können.

Hiebei bedeuten wieder $y = f(x)$ die Gleichung der Bahn, $\eta = \varphi(\xi)$ die Gleichung der Beschleunigungscurve, und $\gamma = F(x,y)$ die Grösse der Beschleunigung des Punktes.

Ferner seien

$$\frac{d\eta}{d\xi} = \varphi' = \operatorname{tang} \varepsilon$$

und

$$X = \gamma \cdot \frac{\pm 1}{\sqrt{1+(\varphi')^2}} = \gamma . \cos \varepsilon, \; Y = \gamma . \frac{\pm \varphi'}{\sqrt{1+(\varphi')^2}} = \gamma . \sin \varepsilon$$

die jeweiligen Componenten der Beschleunigung nach den Coordinatenaxen.

Das Princip der Flächen knüpft seine Verwendung bekanntlich an die Bedingung, dass

$$\frac{X}{Y} = \frac{x}{y}$$

sei, d. h.

$$\operatorname{tang} \varepsilon = \frac{y}{x}$$

Die Beschleunigungscurve muss sich somit auf einen Punkt reduciren, wenn das Princip der Flächen Verwendung finden soll. (Centralbewegung.)

Weitaus umfangreicher gestaltet sich die Möglichkeit, das Princip der lebendigen Kraft zu benützen. Seine Verwendung setzt voraus, dass

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

Nun ist

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \pm \frac{\partial F}{\partial y} [1+(\varphi')^2]^{-1/2} \mp F\varphi' [1+(\varphi')^2]^{-3/2} . \frac{\partial \varphi'}{\partial y}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \pm \frac{\partial F}{\partial x} \varphi' [1+(\varphi')^2]^{-1/2} \pm F [1+(\varphi')^2]^{-3/2} . \frac{\partial \varphi'}{\partial x}$$

somit durch Gleichsetzung

$$[1+(\varphi')^2]\left[\frac{\partial F}{\partial y}-\varphi'\cdot\frac{\partial F}{\partial x}\right]=F\left[\frac{\partial\varphi'}{\partial x}+\varphi'\cdot\frac{\partial\varphi'}{\partial y}\right] \qquad 27)$$

Diese Gleichung gestattet, bei gegebener Beschleunigungscurve jene Beschleunigungsgrösse, und umgekehrt bei gegebener Beschleunigungsgrösse jene Beschleunigungscurve zu ermitteln, welche ein Verwenden des Principes der lebendigen Kraft möglich machen.

Beispiele.

1. Die Beschleunigungscurve sei der unendlich ferne Punkt der Geraden $\eta = a\xi$. Die Beschleunigungsrichtung bleibt also parallel zur gegebenen Geraden, und es ist

$$\varphi' = a$$

und

$$\frac{\partial\varphi'}{\partial x}+\varphi'\frac{\partial\varphi'}{\partial y}=0$$

somit übergeht die Bedingungsgleichung 27) in

$$\frac{\partial F}{\partial y}-\frac{\partial F}{\partial x}a=0 \qquad 28)$$

Nun ist

$$dF=\frac{\partial F}{\partial y}dy+\frac{\partial F}{\partial x}dx$$

somit

$$\frac{\partial F}{\partial y}=\frac{1}{dy}\left[\frac{\partial F}{\partial x}dx-dF\right]$$

und nach Substitution dieses Ausdruckes in 28)

$$dF-\frac{\partial F}{\partial x}(dx+ady)=0$$

Diese Gleichung kann in Folge der Unbestimmtheit von $\frac{\partial F}{\partial x}$ nur bestehen, wenn

$$dF=0 \text{ und } dx+ady=0$$

ist, woraus durch Integration folgt

$$\gamma=F=C_1 \text{ und } x+ay=C_2$$

und da $C_1 = \Psi(C_2)$ die allgemeine Auflösung der Gleichung 27) ist, so kann dieselbe geschrieben werden

$$\gamma = \Psi(x + ay)$$

2. Die Beschleunigung sei stets nach dem Coordinatenursprung gerichtet. In diesem Falle übergeht die Beschleunigungscurve in einen Punkt, dem Coordinatenursprung, und es ist

$$\varphi' = \frac{y}{x}, \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial x} = -\frac{y}{x^2}, \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial y} = \frac{1}{x}$$

und somit

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial x} + \varphi' . \frac{\partial \varphi'}{\partial y} = -\frac{y}{x^2} + \frac{y}{x} . \frac{1}{x} = 0$$

Die Bedingungsgleichung 27) übergeht dann in

$$\frac{\partial F}{\partial y} - \frac{\partial F}{\partial x} . \frac{y}{x} = 0$$

oder mit Verwendung von

$$\frac{\partial F}{\partial y} = \frac{1}{dy}\left(dF - \frac{\partial F}{\partial x} . dx\right)$$

in die Gleichung

$$dF - \frac{\partial F}{\partial x}\left(dx + \frac{y}{x} dy\right) = 0$$

Diese Gleichung besteht, wenn

$$dF = 0, \quad dx + \frac{y}{x} dy = 0$$

ist, somit nach Integration

$$\gamma = F = C_1, \quad x^2 + y^2 = C_2$$

wonach die Auflösung $C_1 = \Psi(C_2)$ der Bedingungsgleichung die Form annimmt

$$\gamma = \Psi(x^2 + y^2)$$

d. h. die Grösse der Beschleunigung muss eine Function des Fahrstrahls sein.

3. Die Beschleunigungsrichtung jedes Punktes schneide die Abscissenaxe in einer Entfernung vom Ursprunge gleich der doppelten Abscisse des Punktes.

Dann ist

Fig. 9.

$$\varphi' = -\frac{y}{x}$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial x} = \frac{y}{x^2}, \quad \frac{\partial \varphi'}{\partial y} = -\frac{1}{x}$$

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial x} + \varphi' \frac{\partial \varphi'}{\partial y} = \frac{2y}{x^2}$$

und die Bedingungsgleichung zerfällt in die beiden partiellen Differentialgleichungen

$$dF - F \cdot \frac{2y}{x^2 + y^2} dy = 0$$

$$dF - F \cdot \frac{2x}{x^2 + y^2} dx = 0$$

woraus man findet

$$\gamma = F = \frac{x^2 + y^2}{\Psi(x^2 - y^2)}$$

6.

Der Berührungspunkt der Beschleunigungsrichtung mit der Beschleunigungscurve kann als jeweiliges momentanes Beschleunigungscentrum angesehen werden. Die Geschwindigkeit, mit welcher dieses Centrum wechselt, steht in einer gewissen Relation zur Geschwindigkeit des Punktes der Bahn.

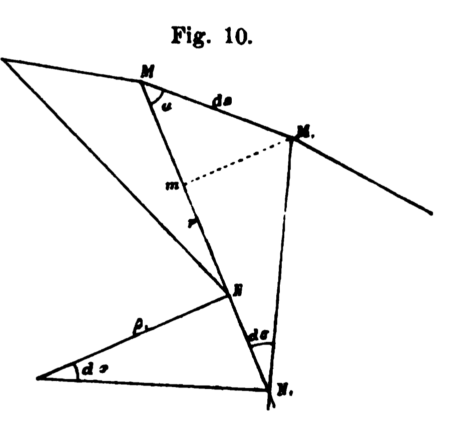


Fig. 10.

Nennt man v_1 die Geschwindigkeit, mit welcher der Berührungspunkt N wechselt, so kann die Proportion angesetzt

werden

$$\overline{NN'} : \overline{M'm} = \rho_1 : (r - ds \cdot \cos\alpha)$$

worin mit ds das Bogenelement der Bahn, mit α der Winkel desselben mit der Beschleunigungsrichtung, mit r die Entfernung des Bahnpunktes M von dem ihm entsprechenden Berührungspunkte N, und mit ρ_1 der Krümmungsradius der Beschleunigungscurve bezeichnet erscheint.

Setzt man noch das Element der Beschleunigungscurve

$$\overline{NN'} = ds_1,$$

so wird bei Vernachlässigung von $ds \cdot \cos\alpha$ gegen r

$$ds_1 : ds \cdot \sin\alpha = \rho_1 : r$$

oder

$$\frac{ds_1}{dt} : \frac{ds}{dt} \cdot \sin\alpha = \rho_1 : r,$$

somit

$$v_1 = v \cdot \frac{\rho_1 \sin\alpha}{r}. \qquad 29)$$

Ein anderer Ausdruck für die Geschwindigkeit ergibt sich aus folgender Betrachtung. Sind r und $r+dr$ die aufeinanderfolgenden Fahrstrahlen des bewegten Punktes M bezüglich der Beschleunigungscurve, so folgt aus dem Dreiecke $MM'N'$

Fig. 11.

$$r + ds_1 = ds \cdot \cos\alpha + r + dr$$

$$ds_1 = ds \cdot \cos\alpha + dr$$

woraus

$$\frac{ds_1}{dt} = \frac{ds}{dt} \cdot \cos\alpha + \frac{dr}{dt}$$

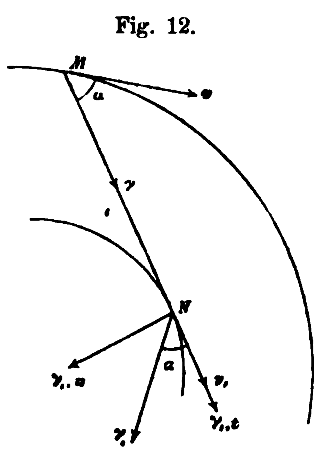
oder

$$v_1 = v \cos\alpha + \frac{dr}{dt} \qquad 30)$$

Um die Beschleunigung γ_1 zu finden, welche die Bewegung des Punktes N auf der Beschleunigungscurve mit der Geschwindigkeit v_1 hervorzubringen im Stande wäre, benützen wir die Gleichungen 29) und 30).

Nennen wir $\gamma_{1,n}$ und $\gamma_{1,t}$ die Normal-, beziehungsweise Tangentialcomponente dieser Beschleunigung (wobei wir bemerken, dass die letztere Componente stets in die Richtung der Beschleunigung γ fällt), und α_1 den Winkel zwischen den Beschleunigungen γ und γ_1.

Fig. 12.



Die Normalcomponente $\gamma_{1,n}$ ist sodann

$$\gamma_{1,n} = \gamma_1 \sin \alpha_1 = \frac{v_1^2}{\rho_1}$$

und mit Benützung der Gleichung 29)

$$\gamma_{1,n} = \frac{(v \cdot \sin \alpha)^2}{r} \cdot \frac{\rho_1}{r} \qquad 31)$$

Diese Gleichung kann auch in der Weise geschrieben werden

$$\frac{\gamma_{1,n}}{\rho_1} = \frac{(v \sin \alpha)^2}{r} \cdot \frac{1}{r}.$$

Nun ist $\frac{(v \sin \alpha)^2}{r}$ die Centripetalbeschleunigung des Punktes M, wenn derselbe mit der Geschwindigkeit $v . \sin \alpha$ um N rotiren würde; $\frac{(v . \sin \alpha)^2}{r} \cdot \frac{1}{r}$ ist demnach die Centripetalbeschleunigung in der Entfernung gleich der Einheit vom Rotationscentrum; nennt man dieselbe γ_c, so ist

$$\gamma_{1,n} = \gamma_c \cdot \rho_1 \qquad 32)$$

Andererseits ist $\gamma_{1,n}$ die Centripetalbeschleunigung für die momentane Rotation des Punktes N um den Krümmungsmittelpunkt der Beschleunigungscurve, daher $\frac{\gamma_{1,n}}{\rho_1}$ die Centripetalbeschleunigung für die Entfernung gleich der Einheit vom Krümmungsmittelpunkt. Bezeichnen wir diese letztere mit Γ_c, so kann laut Gleichung 32) geschrieben werden.

$$\Gamma_c = \gamma_c,$$

d. h. die Winkelbeschleunigung des Punktes der Beschleunigungscurve um den Krümmungsmittelpunkt derselben ist jederzeit gleich der Winkelbeschleunigung des Bahnpunktes, wenn derselbe mit der Geschwindigkeit $v \sin\alpha$ um jenen Punkt der Beschleunigungscurve rotiren würde.

Um die Tangentialbeschleunigung $\gamma_{1,t}$ der Beschleunigungscurve zu finden, benützen wir die Gleichung 30)

$$v_1 = v\cos\alpha + \frac{dr}{dt}$$

und differenziren dieselbe nach t, wodurch wir erhalten

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{dv}{dt}\cos\alpha - v\sin\alpha\,\frac{d\alpha}{dt} + \frac{d^2r}{dt^2}$$

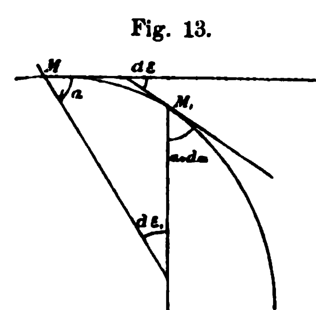
Nun ist

$$\frac{dv_1}{dt} = \gamma_{1,t} = \gamma_1 \,.\, \cos\alpha_1, \qquad \frac{dv}{dt} = \gamma_t = \gamma \,.\, \cos\alpha$$

daher

$$\gamma_{1,t} = \gamma\cos^2\alpha - v\,.\sin\alpha\,.\,\frac{d\alpha}{dt} + \frac{d^2r}{dt^2}$$

Fig. 13.



Nun ist aus Fig. 13 ersichtlich, dass

$$\alpha + d\varepsilon_1 = \alpha + d\alpha + d\varepsilon$$

oder

$$d\alpha = d\varepsilon_1 - d\varepsilon = \frac{ds_1}{\rho_1} - \frac{ds}{\rho}$$

woraus

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{v_1}{\rho_1} - \frac{v}{\rho}$$

und mit Benützung des Werthes für $\frac{v_1}{\rho_1}$ aus der Gleichung 29)

$$\frac{v_1}{\rho_1} = \frac{v\,.\sin\alpha}{r}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = v\left(\frac{\sin\alpha}{r} - \frac{1}{\rho}\right) \qquad 33)$$

Diesen Werth in die Gleichung für $\gamma_{1,t}$ substituirt, gibt

$$\gamma_{1,t} = \gamma - \left(\frac{v \cdot \sin\alpha}{r}\right)^2 \cdot r + \frac{d^2 r}{dt^2}$$

somit nach Einführung des Werthes γ_c

$$\gamma_{1,t} = \gamma - \left(\frac{d^2 r}{dt^2} - \gamma_c \cdot r\right)$$

Nun ist der in die Klammern gestellte Ausdruck als jene Beschleunigung parallel zum Fahrstrahl anzusehen, welche wirken müsste, wenn der Punkt der Beschleunigungscurve fix wäre. Bezeichnen wir dieselbe mit γ_r, so lautet die Gleichung

$$\gamma_{1,t} = \gamma - \gamma_r \qquad 34)$$

d. h. die Tangentialbeschleunigung eines Punktes der Beschleunigungscurve ist gegeben durch die Differenz zwischen der Beschleunigung des zugehörigen Bahnpunktes, und jener Beschleunigung, welche längs des Fahrstrahles wirken müsste, wenn der Punkt der Beschleunigungscurve ein fixer Pol wäre.

Übergeht die Beschleunigungscurve in einen Punkt, so ist offenbar $\gamma_{1,t} = 0$, somit auch $\gamma = \gamma_r$.

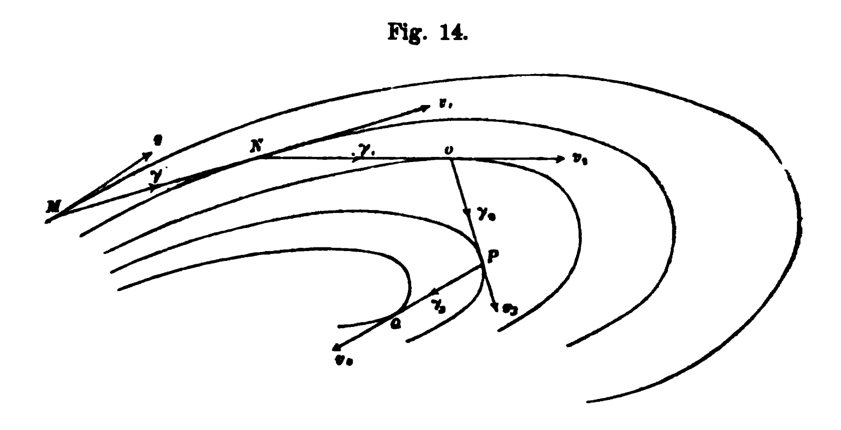
7.

Die Betrachtungen des vorigen Abschnittes geben die Mittel an die Hand, die Theorie der Beschleunigungscurven zu erweitern.

Gerade so nämlich, wie für die Bahn des Punktes die Beschleunigungscurve abgeleitet wurde, kann für diese letztere selbst eine neue Beschleunigungscurve construirt werden. Sie umhüllt offenbar alle Beschleunigungsrichtungen der ersten Beschleunigungscurve. — Dieses Verfahren kann fortgesetzt werden, undzwar ohne Ende, mit Ausnahme des Falles, in welchem sich irgend eine der Beschleunigungscurven auf einen Punkt reducirt, wonach dann sämmtliche folgenden Beschleunigungscurven illusorisch werden.

Nennen wir die erste abgeleitete Beschleunigungscurve die Beschleunigungscurve erster Ordnung, so können wir, auf dem bezeichneten Wege fortschreitend, zu einer solchen von zweiter, dritter, etc. n^{ter} Ordnung gelangen. Jede von ihnen umhüllt die Beschleunigungsrichtungen der ihr vorhergehenden Beschleunigungscurve, dieselbe als Bahn eines Punktes betrachtet.

Fig. 14.



Da die Geschwindigkeit bekanntlich auch Beschleunigung nullter Ordnung genannt wird, so ist es erlaubt, die ursprünglich gegebene Bahn Beschleunigungscurve nullter Ordnung zu nennen, da sie alle Geschwindigkeiten umhüllt.

Für die Geschwindigkeit auf der Beschleunigungscurve n^{ter} Ordnung kann auf folgende Weise leicht ein Ausdruck ermittelt werden.

Nennt man

$$v, v_1, \ldots\ldots v_n$$

$$r, r_1, \ldots\ldots r_n$$

$$\rho, \rho_1, \ldots\ldots \rho_n$$

die Geschwindigkeiten, Fahrstrahlen und Krümmungshalbmesser der aufeinanderfolgenden Beschleunigungscurven nullter bis n^{ter} Ordnung, und

$$\alpha, \alpha_1, \ldots\ldots \alpha_n$$

die Winkel zwischen den Fahrstrahlen je zweier aufeinanderfolgenden Beschleunigungscurven, so ist

$$v_1 = v \cdot \frac{\rho_1}{r} \sin\alpha$$

$$v_2 = v_1 \cdot \frac{\rho_2}{r_1} \cdot \sin\alpha_1$$

$$v_3 = v_2 \cdot \frac{\rho_3}{r_2} \cdot \sin\alpha_2 \quad \text{etc.}$$

endlich

$$v_n = v_{n-1} \frac{\rho_n}{r_{n-1}} \sin\alpha_{n-1}$$

somit durch Multiplication sämmtlicher Gleichungen

$$v_n = v \cdot \frac{\rho_1 \rho_2 \cdots\cdots\cdots \rho_n}{\left(\frac{r}{\sin\alpha}\right) \cdot \left(\frac{r_1}{\sin\alpha_1}\right) \cdots \left(\frac{r_{n-1}}{\sin\alpha_{n-1}}\right)}.$$

8.

Für den speciellen Fall, dass die Beschleunigung des Punktes der Bahn ihren Winkel mit der Geschwindigkeitsrichtung nicht ändert, lassen sich einige interessante Folgerungen ableiten.

Vor Allem ist zu bemerken, dass, sobald der Winkel α constant bleibt, also $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ ist, die Gleichung 33) übergeht in

$$0 = v\left(\frac{\sin\alpha}{r} - \frac{1}{\rho}\right),$$

woraus

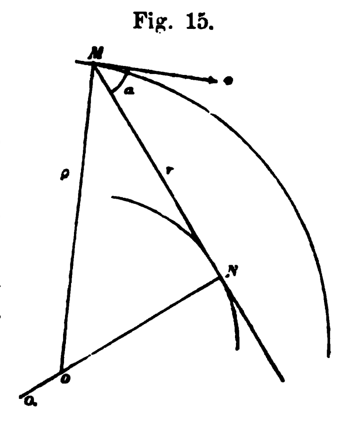
$$r = \rho \cdot \sin\alpha$$

Jeder Krümmungsmittelpunkt 0 der Bahn liegt also auf dem entsprechenden Krümmungsradius der Beschleunigungscurve.

Die Gleichung für die Geschwindigkeit des Punktes auf der Beschleunigungscurve

$$v_1 = v \cdot \frac{\rho_1 \sin\alpha}{r}$$

Fig. 15.



übergeht somit in

$$\frac{v_1}{r} . = \frac{\rho_1}{\rho},$$

d. h. die Geschwindigkeiten des Bahnpunktes und des ihm entsprechenden Punktes der Beschleunigungscurve verhalten sich wie die Krümmungsradien in diesen Punkten.

Ebenso gilt allgemein für die Beschleunigung $n$ter Ordnung

$$v_n = v \cdot \frac{\rho_n}{\rho}.$$

Da die Normalbeschleunigungen γ_N und $\gamma_{1,N}$ ausgedrückt sind durch $\frac{v^2}{\rho}$ und $\frac{v_1^2}{\rho_1}$, so folgt

$$\frac{\gamma_{1,N}}{\gamma_N} = \frac{v_1}{v} = \frac{\rho_1}{\rho}.$$

Es verhalten sich also auch die Normalbeschleunigungen des Bahnpunktes und des entsprechenden Punktes der Beschleunigungscurve wie die zugehörigen Krümmungsradien.

Der Normalbeschleunigung $\gamma_{1,N}$ kann auch noch folgende bemerkenswerthe Form gegeben werden.

Es ist

$$\gamma_{1,N} = \gamma_N \cdot \frac{v_1}{v}.$$

Nun ist nach Gleichung 30)

$$v_1 = v \cos\alpha + \frac{dr}{dt}$$

und

$$\frac{v_1}{v} = \cos\alpha + \frac{dr}{ds}.$$

Da nun

$$r = \rho \sin\alpha$$

$$\frac{dr}{ds} = \frac{d\rho}{ds} \sin\alpha,$$

so wird

$$\frac{v_1}{v} = \cos\alpha + \frac{d\rho}{ds}\sin\alpha$$

daher

$$\gamma_{1,N} = \gamma\sin\alpha\left(\cos\alpha + \frac{d\rho}{ds}\sin\alpha\right) \qquad 35)$$

Für die Tangentialbeschleunigung ward der Ausdruck gefunden

$$\gamma_{1,T} = \gamma\cos^2\alpha - v\,.\sin\alpha\frac{d\alpha}{dt} + \frac{d^2r}{dt^2}$$

welcher jetzt vermöge $\frac{d\alpha}{dt} = 0$ übergeht in

$$\gamma_{1,T} = \gamma\cos^2\alpha + \frac{d^2r}{dt^2}$$

Nun ist

$$r = \rho\sin\alpha$$

daher

$$\frac{dr}{dt} = \frac{d\rho}{dt}\sin\alpha = \frac{d\rho}{ds}\,.\,v\sin\alpha$$

und

$$\frac{d^2r}{dt^2} = \sin\alpha\left[\gamma\cos\alpha\frac{d\rho}{ds} + v^2\frac{d^2\rho}{ds^2}\right]$$

somit

$$\gamma_{1,T} = \gamma\cos\alpha\left(\cos\alpha + \sin\alpha\frac{d\rho}{ds}\right) + \sin\alpha\,.\,v^2\frac{d^2\rho}{ds^2}. \qquad 36)$$

Dividirt man die Gleichung 36) durch 35), so erhält man

$$\frac{\gamma_{1,T}}{\gamma_{1,N}} = \operatorname{cotang}\alpha_1 = \operatorname{cotang}\alpha + \frac{v^2\frac{d^2\rho}{ds^2}}{\gamma\left(\cos\alpha + \frac{d\rho}{ds}\sin\alpha\right)}$$

und da

$$\frac{v^2}{\gamma} = \rho\sin\alpha$$

$$\operatorname{cotang}\alpha_1 = \operatorname{cotang}\alpha + \frac{\rho\frac{d^2\rho}{ds^2}}{\operatorname{cotang}\alpha + \frac{d\rho}{ds}}$$

Soll auch die Beschleunigungscurve die Eigenschaft besitzen, dass ihre Beschleunigungsrichtungen constante Winkel α_1 mit den Geschwindigkeitsrichtungen einschliessen, so muss obiger Gleichung zufolge die Bahn der Bedingung entsprechen

$$\frac{\rho \frac{d^2\rho}{ds^2}}{\operatorname{cotang} \alpha + \frac{d\rho}{ds}} = C$$

oder

$$\rho \frac{d^2\rho}{ds^2} - C \frac{d\rho}{ds} - C \operatorname{cotang} \alpha = 0.$$

Über die Focalcurven des Quetelet.

Von **Carl Pelz,**
a. Professor an der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Herr Chasles hat in seiner Geschichte der Geometrie, und zwar in der Note IV (pag. 287 der deutschen Übersetzung) des genannten Werkes, einige, die Construction und die Eigenschaften der Brennpunkte des ebenen Schnittes eines schiefen Kegels betreffenden Sätze ohne Beweis angeführt, die mit den Focalcurven des Quetelet und van Rees im innigsten Zusammenhange stehen, und für eine geometrische Untersuchung dieser Curven als Ausgangspunkte dienen können.

Es sei mir erlaubt, diese von Herrn Chasles gefundenen Sätze im Nachfolgenden zu beweisen, und durch synthetische Betrachtungen klar zu legen, dass die erwähnten Focalen zu jenen Curven dritter Ordnung specieller Art gehören, die unter den allgemeinen Curven dritter Ordnung etwa die Rolle spielen, wie der Kreis unter den Kegelschnitten.

1. Stellen uns die Geraden sa, sa_2 (siehe Fig. 2) die Scheitelstrahlen jener Symmetralebene S eines Kegels zweiter Ordnung vor, auf welcher die cyklischen Ebenen normal stehen, so schneidet die durch a, auf die innerhalb des Kegels liegende Axe Δ, senkrecht gelegte Ebene, den Kegel nach einer Ellipse H, deren Nebenaxe $a\,a_2$ in der Symmetralebene S liegt.

Durch einen jeden Punkt des Kegels gehen zwei (reelle) Kreisschnittebenen, welche, wenn auch die Hauptaxe $b\,b_1$ des Normalschnittes H gegeben ist, leicht ermittelt werden können. Die Spuren, welche diese Ebenen auf S hervorbringen, sind zu Δ gleich geneigt, und die auf ihnen durch die Scheitelstrahlen

abgeschnittenen Strecken geben uns die Durchmesser der beiden Kreise an.

Durch je zwei Kreise, die nicht derselben Schaar angehören, kann eine Kugel *C* gelegt werden. Die Kreise schneiden sich in zwei Punkten, deren Verbindungsgerade auf der Symmetralebene senkrecht steht und durch diese halbirt wird. In den Endpunkten dieser gemeinschaftlichen Secante beider Kreise haben Kegel und Kugel gemeinschaftliche Tangentialebenen, und jede durch die Secante gelegte Ebene schneidet den Kegel nach einem Kegelschnitte, der von dem Kreise, den die Ebene mit der Kugel hervorbringt, doppelt berührt wird.

Wenn nun durch einen Punkt a des Scheitelstrahls as die beiden Kreisschnitte $a\alpha$, $a\alpha_1$ gelegt werden, so wird die durch sie bestimmte Kugel *C* von *S* nach einem grössten Kreise geschnitten, welcher durch die Punkte a, α, α_1 hindurchgeht und in a die Gerade as berührt.

Die gemeinschaftliche Secante *A* der beiden Kreise ist zur Tangente derselben und des Kegels geworden, und jede durch *A* gelegte — daher auf *S* normale — Ebene *E* schneidet die Kugel nach einem Kreise K_1, welcher mit dem Kegelschnitt *K*, den *E* mit dem Kegel hervorbringt, in a vier unendlich nahe Punkte gemein hat.

Der Kreis K_1 ist also der Krümmungskreis und sein Mittelpunkt φ der Krümmungsmittelpunkt des Scheitels a des Kegelschnittes *K*.

Hieraus folgt weiter, dass die den Kegel im Punkte a tangirende Kugel C_1, deren Durchmesser dem Radius der Kugel *C* gleich ist, von der Ebene *E* nach einem Kreise $\varkappa$ geschnitten wird, welcher über dem Krümmungsradius $a\varphi$ des Scheitels a des Kegelschnittes *K* beschrieben ist, und dass der in der Symmetralebene *S* liegende grösste Kreis der Kugel C_1, die dem Scheitel a entsprechenden Krümmungsmittelpunkte sämmtlicher durch a gehender auf *S* normalen Kegelschnitte des gegebenen Kegels enthält.

Wir haben daher nachfolgendes Ergebniss gewonnen:

Wenn man durch eine auf der Symmetralebene normale Tangente *A* eines Kegels zweiter Ordnung die möglichen Ebenen legt, so liegen die dem Berüh-

rungspunkte a von A entsprechenden Krümmungsmittelpunkte aller Kegelschnitte, welche durch das Ebenenbüschel A am Kegel hervorgebracht werden, auf einem Kreise C_1, der durch die Mittelpunkte m, m_1 der beiden durch a gehenden — im Büschel A enthaltenen — Kreisschnitte des Kegels hindurchgeht, und in a die Scheitelgerade as berührt.

Infolge dieses gefundenen Resultates können die Brennpunkte f, f_1 des Kegelschnittes K, den eine beliebige Ebene E des Büschels A mit dem Kegel erzeugt, leicht construirt werden.

Der Mittelpunkt o von K liegt (siehe Fig. 2) auf der Geraden M, welche den Abstand des Punktes a von $a_2 s$ halbirt und folglich auch durch die Kreismittelpunkte m, m_1 hindurchgeht. Der Schnittpunkt φ von E mit dem Kreise C_1 ist der Krümmungsmittelpunkt des Scheitels a des Kegelschnittes K.

Hieraus folgt — da die gesuchten Brennpunkte durch die Punkte a, φ harmonisch getrennt werden — dass die Excentricität von K gleich ist der Länge der Tangente, die von o an den über $a\varphi$ als Durchmesser beschriebenen Kreis $\varkappa$ gelegt werden kann.

Diese Tangente hat jedoch mit der von o an den Kreis C_1 gehenden Tangente $o\vartheta$ dieselbe Länge, und wir erhalten also die gesuchten Brennpunkte f, f_1, wenn wir mit $o\vartheta$ einen Kreis um o beschreiben und mit der Spur E zum Schnitt bringen.

Alle diese Kreise o schneiden C_1 rechtwinklig und bestimmen — da ihre Mittelpunkte auf M liegen — ein Kreisbüschel.

Das führt uns zu dem nachfolgenden Satze:

Der geometrische Ort der Brennpunkte von Kegelschnitten welche von Ebenen, die durch eine auf der Symmetralebene eines Kegels zweiter Ordnung normale Tangente gelegt sind, mit dem Kegel erzeugt werden, ist eine Curve, die erhalten wird, wenn man aus einem festen Punkte a durch die Mittelpunkte der Kreise, die einem Chordalsystem angehören, Strahlen legt, und jeden Strahl mit dem Kreise, durch dessen Mittelpunkt er hindurchgeht, zum Schnitt bringt.

Gestützt auf die bekannte Erzeugungsweise der allgemeinen Curven dritter Ordnung, könnten wir nun auf synthetischem Wege leicht darthun, dass dieses eben erwähnte Erzeugniss eine Curve dritter Ordnung specieller Natur ist.

Wir ziehen es jedoch vor, diesbezüglich einfach auf die einschlägigen Untersuchungen der Herren Durège, Küpper und Schröter hinzuweisen,[1] aus denen das nachfolgende Resultat hervorgeht:

Die Focalcurve eines allgemeinen Kegels zweiter Ordnung, d. h. der geometrische Ort der Brennpunkte von Kegelschnitten, welche von Ebenen, die durch eine Tangente des Kegels normal auf eine seiner Symmetralebenen gelegt sind, am Kegel gebildet werden, ist eine durch die imaginären Kreispunkte gehende Curve dritter Ordnung C^3 von der speciellen Natur, dass das Centrum der Curve auf derselben — und zwar im Berührungspunkte a der Kegeltangente — liegt, d. h. dass die imaginären Kreispunkte conjugirte Punkte der Curve sind.

Das Centrum — Schnittpunkt der beiden imaginären Asymptoten der Curve — ist bei unserer Erzeugungsweise von C^3 nämlich jener Punkt, aus welchem die Strahlen nach den Mittelpunkten der Kreise des Büschels gelegt wurden.

Die Focalcurve kann auch in anderer Weise erzeugt werden.

Die zur Bestimmung der Brennpunkte f, f_1 dienende Construction ist offenbar vollkommen identisch mit jener, die man einschlagen müsste, um einen Kreis ω zu construiren, welcher die Spur E berührt und durch die Kreismittelpunkte m, m_1 hindurchgeht. Die Punkte f, f_1 sind dann die respectiven Berührungspunkte der beiden, der Aufgabe genügenden Kreise ω, ω_1.

Die Quetelet'sche Focalcurve wird daher erhalten, entweder als der geometrische Ort der Endpunkte aller durch a gehenden Durchmesser des Kreisbüschels (o), oder als geometrischer Ort der Berührungspunkte der von a an die Kreise des conjugirten Kreisbüschels (ω) gelegten Tangenten.

Bemerkung. In dem bisher Gesagten sind die vollständigen Beweise der nachfolgenden von Chasles am citirten Orte ausgesprochenen Sätze enthalten:

„Wenn man die schneidende Ebene, so wie bei den Kegelschnitten des Apollonius, senkrecht gegen

[1] Siehe „Mathematische Annalen", V. Band, pag. 50 und 83.

das Axendreieck annimmt, lege man durch einen der beiden Scheitel der Curve eine Ebene parallel mit der Basis des Kegels und eine zweite antiparallel; diese beiden Ebenen werden den Kegel in zwei Kreisen schneiden: durch die Mittelpunkte derselben ziehe man einen Kreis, welcher den in der Ebene des Axendreiecks liegenden Durchmesser der Curve berührt; dann wird dieser Berührungspunkt einer der Brennpunkte der Curve sein."

„Die Excentricität ist die mittlere Proportionale zwischen den Entfernungen des Mittelpunktes der Curve von den Mittelpunkten der beiden kreisförmigen Schnitte, welche man durch einen der beiden Scheitel der Curve, die in der Ebene des Axendreiecks liegen, durchlegen kann."

2. Die Mittelpunktslinie M_1 des Kreisbüschels (ω) (gemeinsame Chordale der Kreise (o)) geht durch den Schnittpunkt ε von aa_2 mit C_1. Denn die Geraden am, am_1 bilden mit ad gleiche Winkel, und demzufolge ist $\varepsilon m = \varepsilon m_1$.

Hieraus ergibt sich nebenbei eine Construction der beiden durch a gehenden Kreisschnitte des Kegels, wenn der Querschnitt H gegeben ist. Es ist nämlich ε der Krümmungsmittelpunkt des Scheitels a des Kegelschnittes H und folglich $a\varepsilon$ gleich der Strecke, welche die in (b) auf $(b)a$ errichtete Normale auf aa_2 vom Mittelpunkte d aus abschneidet.

Der Punkt ε bestimmt die Gerade M_1, und diese den Mittelpunkt c_1 des Kreises C_1, welcher M in den Mittelpunkten m, m_1 der gesuchten Kreisschnitte schneidet.

Die Gerade M schneidet as in o_1 und da der mit $o_1 a$ um o_1 beschriebene Kreis O_1 durch s hindurchgeht, sa_2 aber die (reelle) Asymptote der Curve ist, so erkennen wir im Scheitel s des Kegels den Durchschnitt der reellen Asymptote mit der Focalcurve. Diesem Punkte kommen gewisse bekannte Eigenschaften in Bezug auf die Curve zu, von denen einige aus der Figur direct abgelesen werden können.

Wir haben gefunden, dass die Berührungspunkte der von a an die Kreise (ω) gelegten Tangenten, der Focalcurve angehören.

Die so erzeugten Polaren des Punktes a bezüglich der einzelnen Kreise des Büschels müssen sich in einem Punkte schneiden.

Dieser Punkt ist offenbar der Scheitel s des Kegels. Denn es ist as die Polare von a bezüglich C_1, während uns die Asymptote $a_2 s$ der Focalcurve die Polare desselben Punktes in Bezug auf den Kreis M des Büschels liefert.

Es wird daher z. B. die Polare $f\psi$ des Punktes a bezüglich des Kreises ω durch s gehen und der Fusspunkt k der von a auf $f\psi$ gefällten Normale auf dem Kreise O_1 liegen müssen.

Daher die nachstehenden Sätze:

α) Beschreibt man um das Centrum a der Focalcurve einen Kreis, so schneidet dieser die Curve in zwei Punkten, deren Verbindungsgerade durch den Scheitel s des Kegels hindurchgeht.

Oder:

β) Jede Gerade, die in S durch den Scheitel s des Kegels gelegt wird, schneidet die Focalcurve in zwei Punkten, die vom Centrum a gleich weit abstehen.

γ) Die Mittelpunkte k der Sehnen $f\psi$, welche die Focalcurve auf durch den Kegelscheitel s gehenden Strahlen abschneidet, liegen auf einem über as als Durchmesser beschriebenen Kreise O_1.

δ) Jede von den genannten Sehnen bestimmt mit den Punkten m, m_1 ein Kreisviereck etc.

Alle diese Sätze gelten bekanntlich für Curven dritter Ordnung, die durch die imaginären Kreispunkte hindurchgehen, allgemein, ohne Rücksicht darauf, ob diese Punkte conjugirte Punkte der Curve sind, d. h. ob das Centrum a auf der Curve selbst liegt. So ist beispielsweise der letzte Satz nur ein Corollar eines bekannten Satzes, den Herr Durège im 14. Bande der „Zeitschrift für Mathematik und Physik" zu einer einfachen Construction der Curven dritter Ordnung, welche durch die imaginären Kreispunkte hindurchgehen, verwerthete.

Aus dem Satze β folgt, dass die durch a gehende Ebene des Ebenenbüschels A, welche den Polstrahl sm der cyklischen Ebene unter demselben Winkel schneidet wie am, von sm in einem Punkte getroffen wird, welcher — da auf der Focalcurve liegend —

ein Brennpunkt des durch die Ebene mit dem Kegel hervorgebrachten Kegelschnittes sein wird.

Hierin ist der Beweis jenes Satzes enthalten, den Chasles am citirten Orte als Mittel anführt, um aus der Natur des schiefen Kegels die Erkennung und die Eigenschaften der Brennpunkte abzuleiten.

Chasles führt zu diesem Zwecke zwei Methoden an. Die hier von uns angezogene besteht darin: „die schneidende Ebene (welche senkrecht auf dem Axendreieck, wie bei den Kegelschnitten des Apollonius angenommen wird) so zu wählen, dass die Axe des Kegels mit dieser Ebene einen Winkel macht, gleich dem, welchen sie mit der Basis des Kegels bildet. **Der Punkt, in welchem diese Axe die schneidende Ebene trifft, wird der Brennpunkt des Schnittes sein.** Dieser Brennpunkt wird dem Mittelpunkt des Kreises entsprechen, der dem Kegel zur Basis dient, d. h. er wird dessen Perspective sein; und die Eigenschaften dieses Mittelpunktes werden die charakteristischen Eigenschaften der Brennpunkte geben“.

Es ist zu bemerken, dass hier die Verbindungsgerade des Scheitels mit dem Mittelpunkte des Kreises, der dem Kegel zur Basis dient, also der Polstrahl der cyklischen Ebene, irrthümlich Axe des Kegels genannt wird.

Stellt uns $a a_1 s$ (siehe Fig. 2 a) das Axendreieck, $a a_1$ den Basiskreis und m seinen Mittelpunkt vor, so erhalten wir die von Herrn Chasles erwähnte Ebene E, indem wir mit ma um a einen Kreis beschreiben und dessen Schnittpunkt f auf ms mit a verbinden. af ist die Spur der Ebene und f — infolge des Satzes α — ein Brennpunkt des Schnittes.

Die Gerade M_1 wird — als Kreis des Kreisbüschels (o) — von der durch a parallel zu M gezogenen Geraden in dem Curvenpunkte σ geschnitten. Dieser Punkt ist offenbar der Brennpunkt der einzigen im Ebenenbüschel A enthaltenen Parabel.

3. Die Richtigkeit einer Bemerkung Chasles', dass die Focalen nicht immer der vollständige geometrische Ort für die Brennpunkte der Kegelschnitte sind, und dass es ausser der Curve dritten Grades einen Kreis in einer anderen Ebene gibt, welcher diesen geometrischen Ort vervollständigt, erhellet aus unserer Erzeugungsweise der Focalcurve unmittelbar.

Jede Ebene des Ebenenbüschels A, welche innerhalb des Flächenwinkels $m a m_1$ der beiden Kreisschnittebenen sich befindet, schneidet den Kegel nach einer Ellipse, deren Nebenaxe in der Symmetralebene S liegt. Betrachten wir nun irgend einen solchen Kegelschnitt z. B. den Querschnitt H selbst. Seine Nebenaxe $a a_2$ schneidet den Kreis C_1 im Punkte ε, dem Krümmungsmittelpunkte des Scheitels a von H. Es ist daher das Product der Entfernungen der Punkte a und ε vom Mittelpunkte d gleich dem Quadrate der Excentricität der Ellipse H.

Hieraus folgt aber direct, dass diese Excentricität der halben Secante gleich ist, welche die Hauptaxe von H mit der Kugel C_1 hervorbringt, d. h. der geometrische Ort der Brennpunkte aller durch a gehenden, innerhalb des Flächenwinkels $m o m_1$ der beiden Kreisschnitte m, m_1 liegenden Kegelschnitte des Kegels, ist der über $m m_1$ als Durchmesser beschriebene auf S normale Kreis K_2, der also ebenfalls als ein Theil des geometrischen Ortes der (reellen) Brennpunkte aller durch a gehenden, auf S normalen Kegelschnitte des Kegels aufgefasst werden muss.

4. Wenn die Axe A des Ebenenbüschels eine auf der Symmetralebene der reellen Focalaxen normale Tangente der Kegelfläche ist, so sind die beiden durch a gehenden Kreisschnitte des Büschels imaginär; der durch ihre Mittelpunkte m, m_1 gehende, die Krümmungsmittelpunkte des Scheitels a aller Kegelschnitte des Büschels enthaltende Kreis C_1 kann aber in der nachfolgenden Weise ermittelt werden.

Die auf der Axe Δ des Kegels normale Ebene des Büschels schneidet (siehe Fig. 3) den Kegel nach einer Ellipse H mit der grossen Axe $a a_2$ und den Brennpunkten p, p_1. Der Krümmungsmittelpunkt ε des Scheitels a dieser Ellipse trennt mit a die Strecke $p p_1$ harmonisch und kann also sehr leicht construirt werden.

Der Kreis C_1 geht durch ε und berührt im Punkte a den Scheitelstrahl $a s$ des Kegels.

Die Spur E einer beliebigen Ebene des Büschels A schneidet C_1 im Krümmungsmittelpunkte φ des Scheitels a jenes Kegelschnittes, den die Ebene E mit dem Kegel erzeugt. Die Excentricität des Kegelschnittes ist also der Länge der Tangente gleich, die von seinem Mittelpunkte o an C_1 gelegt werden kann.

Da nun die Mittelpunkte o aller Kegelschnitte des Ebenenbüschels A auf der Geraden M liegen, die C_1 in imaginären Punkten schneidet, so bilden alle Kreise (o) ein System von Chordalkreisen mit zwei reellen Basispunkten q, q_1, und der geometrische Ort der Brennpunkte f, f_1 ist daher wieder eine, durch die imaginären Kreispunkte gehende Curve dritter Ordnung, deren Centrum a auf ihr liegt.

Die Curve besteht jedoch im vorliegenden Falle aus zwei getrennten Theilen.

Die den Basispunkten q, q_1 entsprechenden Tangenten von C^3 schneiden sich im Punkte s, während ihre Normalen durch das Centrum a der Curve hindurchgehen. Dies ist eine Folge des im Artikel 2 unter γ ausgesprochenen Satzes.

5. Für den Rotationskegel (siehe Fig. 1) übergeht das System der Chordalkreise (o) in ein Büschel von Kreisen, die sich im Mittelpunkte d des einzigen durch a gehenden Kreisschnittes der Fläche berühren, und in diesem Punkte die Gerade M_1 zur gemeinschaftlichen Tangente haben.

Die hier auftretende, unter dem Namen: „focale à nœud“ bekannte Focalcurve hat daher im Punkte d einen Doppelpunkt, dessen Tangenten auf einander senkrecht stehen, und in den Halbirungsgeraden D, D_1 der Winkel ado_1 und $(180°—ado_1)$ erhalten werden.

Die Excentricität eines beliebigen Kegelschnittes aa_1 des Ebenenbüschels A, ist gleich der Entfernung od seines Mittelpunktes o vom Punkte d.

Ziehen wir durch o eine Parallele zu as bis die Axe Δ in e geschnitten wird, so ist deo ein gleichschenkeliges Dreieck, und demzufolge auch oe der Excentricität des Kegelschnittes aa_1 gleich.

Gestützt auf diese Relation können wir den nachfolgenden von Chasles ausgesprochenen Satz als bewiesen hinstellen:

„Wenn der Kegel ein gerader ist, so wird der Ausdruck für die Excentricität ausserordentlich einfach: Von dem Centrum der schneidenden Ebene des Kegels ziehe man nach der Axe des Kegels eine schräge Linie, parallel mit der einen der beiden Seitenlinien des Kegels, die in der Ebene des Axendreiecks liegen;

diese Schräge wird der Excentricität des Schnittes gleich sein.“

Dieses Resultat kann auch auf dem nachfolgenden Wege verificirt werden.

Construirt man (siehe Fig. 1) die beiden in den Kegel eingeschriebenen Kugeln μ, μ_1, welche die Ebene E berühren, so werden die beiden Berührungspunkte f, f_1 — wie Quetelet zuerst dargethan hatte — die Brennpunkte des Schnittes sein, den die Ebene E mit dem Kegel hervorbringt.

Sind $\beta\beta_1$ und $\gamma\gamma_1$ die Berührungskreise der Kugeln mit dem Kegel, so ist — infolge der Gleichheit aller von einem Punkte an eine Kugel gehenden Tangenten — $\beta_1\gamma_1$ der Hauptaxe und $a_1 a_2$ der doppelten Excentricität des Schnittes gleich. Da nun od die Seiten aa_2, aa_1 des Dreieck aa_1a_2 halbirt, so ist:

$$od = oe = {}^1/_2\, a_1a_2 = of = of_1.$$

6. Zum Schlusse wollen wir noch einer Tangentenconstruction der Quetelet'schen Focale gedenken, welche, auf der im Vorangehenden gegebenen Construction der Curve fussend, ihrer Einfachheit halber einige Beachtung verdienen dürfte.

Wir haben die Focalcurve als Erzeugniss eines Kreisbüschels (o) und eines ihm projectivischen Strahlenbüschels (a) kennen gelernt. Dabei war einem Kreise des Chordalsystems jener Strahl des Strahlenbüschels zugeordnet, der durch seinen Mittelpunkt hindurchging.

Betrachten wir nun (siehe Fig. 4) irgend zwei Kreise o, o_1 des Kreisbüschels und die ihnen entsprechenden Strahlen oa, oa_1 des Strahlenbüschels. Die Strahlen schneiden die Kreise in den Punkten f, f_1 und p, p_1, resp. die der Focalcurve angehören. Die dem Punkte a gegenüberliegende Diagonale $\delta\varepsilon$ des vollständigen Viereckes ff_1p_1p schneidet die Strahlen des Büschels in den Punkten φ, π derart, dass f, f_1, a, φ und p, p_1, a, π harmonische Punkte sind.

Ein durch die Punkte a, φ, π gelegter Kreis C_1 hat — wie in Fig. 2 gezeigt wurde — die Eigenschaft, alle durch a gehenden Secanten der Curve harmonisch zu trennen, d. h. C_1 ist die konische Polare von a in Bezug auf die Focalcurve.

Wären nun ao, ao_1 zwei unmittelbar auf einander folgende Strahlen des Strahlenbüschels, daher o, o_1 zwei unmittelbar auf einander folgende Kreise des Kreisbüschels, so würden die Punkte f, p und f_1, p_1 unendlich nahe liegen, daher δf, δf_1 Tangenten der Punkte f, f_1 resp. sein.

Die Kreissecante $\varphi\pi$ wird dann zur Kreistangente des Punktes φ, und auch ε fällt mit φ zusammen.

Man erhält daher die Tangenten der Punkte f, f_1 gleichzeitig, wenn man die Grenzlage des Punktes δ für die besprochene Voraussetzung ermittelt.

Dies wird durch die nachfolgende Betrachtung ermöglicht.

Die Mittelpunktsgerade M des Kreisbüschels halbirt in den Punkten o und o_1 die Diagonalen ff_1, pp_1 des Vierecks $p\varepsilon p_1\delta$ und muss also auch durch den Mittelpunkt ν der dritten Diagonale $\delta\varepsilon$ hindurchgehen.

Wir erhalten daher die Tangenten der Punkte f, f_1, wenn wir die Kreistangente des Punktes φ über ihren Schnittpunkt ν mit M hinaus um die Strecke $\varphi\nu$ verlängern. Der so erhaltene Punkt δ ist der Schnittpunkt der gesuchten Tangenten der Punkte f, f_1.

Um z. B. die Tangenten der Focalcurve in den Punkten f, f_1 (siehe Fig. 1) zu erhalten, hat man die Tangente des Kreises C_1 im Punkte φ zu construiren, ferner $\nu\delta = \nu\varphi$ zu machen; die Geraden F, F_1, die δ mit f und f_1 verbinden, sind die verlangten Tangenten.

Aus dieser Tangentenconstruction folgt unmittelbar, dass die Brennpunkte p, p_1 und p_2, p_3 der durch den Punkt a gehenden, zu den beiden — ausser S vorhandenen — Symmetralebenen des Kegels parallelen Schnitte desselben, Scheitel der Focale sein müssen; da die ihnen entsprechenden Tangenten zur reellen Asymptote der Curve parallel sind.

Diese Tangentenconstruction zeigt ferner, dass der Scheitelstrahl sa_2 die Asymptote der Curve ist; zur Bestimmung der Tangente im Punkte s der Focalcurve führt die Construction jedoch nicht zum Ziele, da hier δ mit s zusammenfällt und die Verbindungsgerade der beiden Punkte unbestimmt wird.

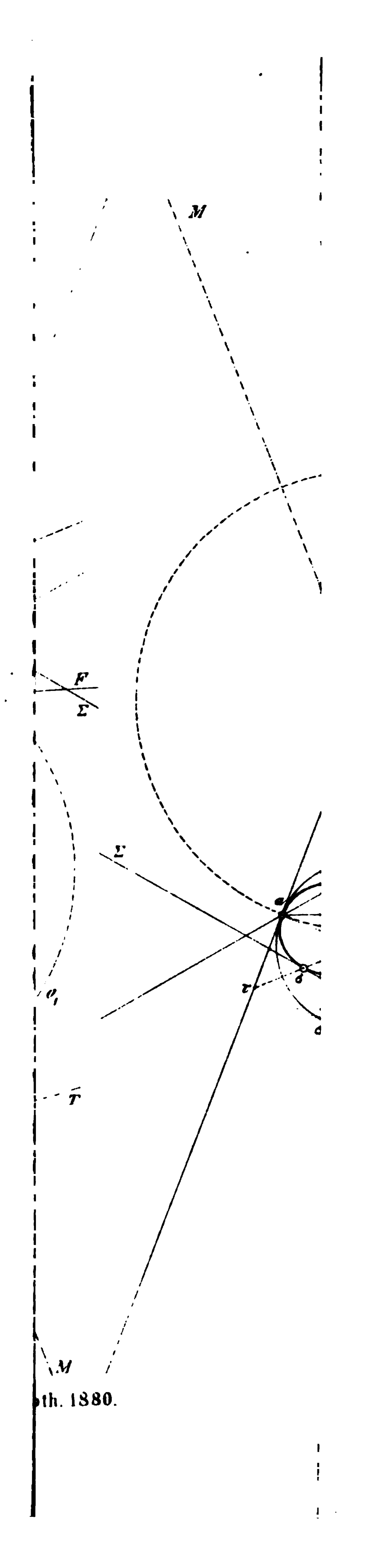
Wir erhalten diese Tangente jedoch, wenn wir (siehe Fig. 2) mit dem Radius as um a als Mittelpunkt einen Kreis T beschreiben,

und den Punkt t, indem derselbe die Focalcurve schneidet, mit s verbinden.

Der Punkt t kann als Schnittpunkt von T mit dem durch s gehenden Kreise des Büschels (ω) genau erhalten werden.

Eine andere Construction des Schnittpunktes t des Kreises T und der Focalcurve resultirt aus dem Umstande, dass s und der Parabelbrennpunkt σ conjugirte Punkte der Curve sind.

Ist τ der Schnittpunkt von M_1 mit $a s_1$ und r der Schnittpunkt der von τ an C_1 gehenden Tangente mit der Asymptote, so ist $r\sigma$ die Tangente Σ der Focale im Punkte σ. Diese Tangente schneidet K im Punkte t.



th. 1880.

Über Resorcinfarbstoffe.

Von **P. Weselsky** und **B. Benedikt.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Es ist kaum ein zweites Gebiet der Farbenchemie theoretisch und praktisch so wenig ausgebeutet, wie dasjenige, welches die Farbstoffe umfasst, die durch die Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Phenole entstehen. Das in den Abhandlungen von Weselsky,[1] Liebermann,[2] Baeyer und Caro[3] und Benedikt[4] niedergelegte experimentelle Material reicht keineswegs zur Aufstellung von Constitutionsformeln von befriedigender Zuverlässigkeit hin. Desshalb sagt auch Liebermann, der sich zuletzt (1874) mit diesem Gegenstande beschäftigt hat, am Schlusse einer Discussion über einige mögliche Constitutionsformeln: „Die weitere Untersuchung dieser Verbindungen (der Phenolfarbstoffe) wird wohl eine Entscheidung dieser Fragen zulassen".

Wir haben uns nunmehr die Aufgabe gestellt, dieses Capitel einer neuerlichen eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Von der Ansicht ausgehend, dass die Hydroxylgruppen der Phenole eine wesentliche Rolle bei der Farbstoffbildung spielen, hoffen wir in erster Linie werthvolle Aufschlüsse aus dem Verhalten der ätherificirten Phenole gegen salpetrige Säure zu erhalten.

Wir haben bereits Versuche mit den Äthern des Resorcins, Orcins, Pyrogallols und Phloroglucins angestellt und theilen

---

[1] Ann. Chem. Pharm. Bd. 162, pag. 273. — Berl. Ber. Bd. 7, pag. 439.
[2] Berl. Ber. Bd. 7, pag. 247 — 1098.
[3] Berl. Ber. Bd. 7, pag. 963.
[4] Ann. Chem. Pharm. Bd. 178, pag. 92.

vorerst die auf das Resorcin bezüglichen mit, die theoretischen Betrachtungen auf den Abschluss der ganzen Arbeit versparend, um nicht durch neue Hypothesen noch mehr Verwirrung in die ganze Frage zu bringen.

Eine zweite Versuchsreihe wird die Sulfosäuren der Phenole umfassen. Herr Heinrich Fischer hat auf unsere Veranlassung die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindisulfosäure zu studiren begonnen und bereits eine Anzahl schön krystallisirender Salze eines neuen Farbstoffes dargestellt.

Diazoresorcin.[1]

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchung hat sich herausgestellt, dass ein neuerliches Studium des Weselsky'schen Diazoresorcins und einiger seiner Derivate vor Abschluss der ganzen Arbeit nothwendig sein wird. Wir haben gezögert, schon jetzt in dasselbe einzugehen, bevor wir noch alle bei der Beobachtung des Verhaltens der Ätherderivate gegen salpetrige Säure zu machenden Erfahrungen gesammelt haben und theilen vorläufig nur Dasjenige mit, was sich im Verlaufe unserer Untersuchung nebenher ergeben hat.

Wir haben uns neuerlich grössere Mengen Diazoresorcin hergestellt, um durch Behandlung mit Chloräthyl seinen Äther zu bereiten, den wir zum Vergleiche mit den aus Monoäthylresorcin und salpetriger Säure erhaltenen Farbstoffen benöthigten.

Resorcin wurde ganz in der l. c. angegebenen Weise in Äther gelöst, in Eis gekühlt und mit salpetrigsäurehältiger Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stunden wurden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und erst mit Äther, dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute an rohem Diazoresorcin betrug 40 bis 60 Percent des verarbeiteten Resorcins.

Zur Gewinnung der in den ätherischen Mutterlaugen enthaltenen Nebenproducte der Reaction wurde in etwas abgeän-

---

[1] Diazoresorcin nennt Weselsky (l. c.) bekanntlich das Product der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcin. Wir behalten für diese Verbindung vorläufig den Namen „Weselsky's Diazoresorcin" bei, obwohl wir uns wohl bewusst sind, dass er der bisher noch unbekannten Constitution nicht entsprechen kann.

derter Weise verfahren. Alle diese Nebenproducte können dem Äther durch Schütteln mit Kalilauge entzogen werden. Sie nimmt dabei eine tief purpurrothe Farbe an, welche von einem Farbstoffe herrührt, der durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure als amorpher, flockiger Niederschlag gefällt wird. Er ist bisher nicht näher untersucht worden. Das von ihm abfiltrirte, saure, gelbgefärbte Filtrat wird neuerdings mit Äther ausgeschüttelt und der durch Vertreiben des Äthers erhaltene Rückstand mit schwach gespanntem Wasserdampf aus einer Retorte destillirt.

Es geht dabei ein neues Mononitroresorcin in die Vorlage, welches weiter unten beschrieben werden soll, das andere, bereits bekannte findet sich in der Retorte in Wasser gelöst und krystallisirt beim Erkalten zum grössten Theile aus. Der Rest wird durch Ausschütteln der Mutterlaugen gewonnen.

Auf die grosse Schwierigkeit, vollkommen reines Diazoresorcin darzustellen, hat schon Weselsky aufmerksam gemacht. Wir haben es unterlassen, neue analytische Daten anzuführen, halten es aber nach den schon vorliegenden Analysen für möglich, dass dem Diazoresorcin nicht die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$, sondern die wasserstoffärmere $C_{18}H_{10}N_2O_6$ zukomme, weil Weselsky den Wasserstoffgehalt stets etwas zu niedrig gefunden hat, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt.

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{18}H_{12}N_2O_6$	$C_{18}H_{10}N_2O_6$
C....	61·3	61·4	61·36	61·71
H....	3·3	3·2	3·41	2·86
N....	8·1	7·9	7·95	8·00
O....	—	—	27·27	27·43

Ist die wasserstoffärmere Formel die richtige, so könnte die Bildung des Diazoresorcins glatter als durch die Einwirkung der salpetrigen Säure durch die Wirkung der Untersalpetersäure erklärt werden, welche sich neben salpetriger Säure in Weselsky's Reagens findet.

Zur Prüfung des Verhaltens von Resorcin gegen Untersalpetersäure wurde frisch destillirtes, vollkommen trockenes

Resorcin in Äther gelöst, welcher vorher mit Natrium entwässert worden war, die Lösung in zwei gut verschliessbare Flaschen vertheilt und in Eis gekühlt. Nun wurde aus salpetersaurem Blei ein Strom Untersalpetersäure entwickelt und durch einige Minuten in die eine Hälfte der ätherischen Resorcinlösung eingeleitet. Ferner wurde ganz concentrirte, eiskalte Salpetersäure mit demselben Gase gesättigt. Mit einigen Tropfen der auf diese Weise erhaltenen rothen rauchenden Salpetersäure wurde der zweite Theil der Resorcinlösung versetzt. Dann wurden die Flaschen verschlossen und in Eis gekühlt.

Nach einigen Stunden hatten sich in beiden Flaschen Krystalle von Diazoresorcin abgesetzt. Dasselbe könnte sich demnach nach der Gleichung bilden:

$$3C_6H_6O_2 + N_2O_4 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O.$$

Die Reaction mit Untersalpetersäure ist ebenfalls keine glatte, indem die Mutterlaugen wieder grössere Mengen Nitroresorcin enthalten.

Dass das Diazoresorcin Verbindungen mit Basen eingeht, hat Weselsky schon früher beobachtet. Es vereinigt sich aber auch mit Säuren, wenn auch nur zu sehr losen Verbindungen. So krystallisirt z. B. salpetersaures Diazoresorcin beim Erkalten einer bei 30—40° C. hergestellten Lösung des Diazoresorcins in concentrirter Salpetersäure aus. Es bildet goldgrüne Krystalle, die sich in viel kochendem Wasser lösen. Beim Erkalten scheidet sich freies Diazoresorcin ab.

Ähnlich verhält sich die in gleicher Weise hergestellte Schwefelsäureverbindung.

Äthyläther des Diazoresorcins. Zur Bereitung des Diazoresorcinäthyläthers wurden je 5 Gramm Diazoresorcin mit circa 25 Cc. absoluten Alkohols in ein Rohr gebracht und in die Mischung Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Um die schädliche Wirkung der überschüssigen Salzsäure abzuhalten, wurde dann noch etwas Alkohol zugesetzt. Die zugeschmolzenen Röhren wurden 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. Der tiefblau gefärbte Inhalt wurde mit viel Äther verdünnt und mit schwacher Kalilauge ausgeschüttelt. Dieselbe nimmt die Salzsäure, unverändertes Diazoresorcin und harzige Zersetzungsproducte auf, während der

Diazoresorcinäthyläther im Äther gelöst bleibt. Man erhält ihn durch Abkochen des letzteren und Umkrystallisiren des Rückstandes aus absolutem Alkohol.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_6$
C....65·00	65·02
H.... 4·40	4·43
N.... 6·98	6·90
O.... —	23·65

Diese Zahlen kommen einem Diazoresorcindiäthyläther zu. Sie stimmen besonders gut, wenn man dem Diazoresorcin die wasserstoffärmere Formel $C_{18}H_{10}N_2O_6$ beilegt, dann hat der Äther die Zusammensetzung $C_{18}H_8(C_2H_5)_2N_2O_6$.

Der Diazoresorcindiäthyläther besteht aus sehr feinen, verfilzten Nadeln von rothbrauner Farbe. Er schmilzt bei 202° und ist unzersetzt sublimirbar. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit rein blauer Farbe aufgenommen. Dadurch kann er leicht von den aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen Farbstoffen unterschieden werden, mit denen er sonst grosse Ähnlichkeit besitzt.

Verdünnt man seine Lösung in Schwefelsäure mit Wasser, so wird die Flüssigkeit gelb, Kalilauge fällt daraus einen braunen, flockigen Niederschlag.

Der Diazoresorcinäther ist in Kalilauge unlöslich. Daraus folgt, dass alle Hydroxylwasserstoffe des Diazoresorcins durch Äthyl ersetzt wurden. Damit ist ein wichtiger Schritt zur Aufstellung einer rationellen Formel des Diazoresorcins gethan, man weiss nunmehr, dass es nur zwei freie Hydroxylgruppen enthält.

Es soll hier nicht verschwiegen werden, dass dies mit der Liebermann'schen Auffassung der stickstoffhältigen Phenolfarben im Einklange steht. Die der Formel seines Orcinfarbstoffes nachgebildete des Diazoresorcins wäre nämlich:

$$(HO)_2C_6H_2 \begin{array}{l} -N=O_2\cdot C_6H_4 \\ -N=O_2\cdot C_6H_4. \end{array}$$

Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcin-methyl- und -äthyläther.

Bei der Darstellung der Äther des Resorcins haben wir uns im Wesentlichen nach den von Barth und Habermann gegebenen Vorschriften halten können. Eine kleine Vereinfachung scheint uns darin zu liegen, dass man die Operation nicht in zugeschlossenen Röhren oder Flaschen bei hohem Drucke, sondern in grossen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben vornimmt. Man kann dann leicht 200 Grm. Resorcin auf einmal verarbeiten. So wird z. B. zur Darstellung der Äthyläther ein Kolben von etwa 3 Liter Inhalt mit 200 Grm. Resorcin, 400 Grm. käuflichem Ätzkali und 800 Grm. äthylschwefelsaurem Kali beschickt, soviel Alkohol zugesetzt, dass die Mischung eine dünnbreïige Beschaffenheit annimmt und einige Tage am Rückflusskühler gekocht.

Man giesst den Kolbeninhalt in verdünnte Schwefelsäure und schüttelt nach dem völligen Erkalten mit Äther aus. Derselbe hinterlässt beim Abdestilliren ein Gemenge von Resorcin. Resorcinmono- und -diäthyläther.

Durch Destillation mit Wasserdampf bringt man den Diäthyläther mit wenig Monoäthyläther in die Vorlage und trennt beide in bekannter Weise durch Schütteln mit Äther und verdünnter Kalilauge.

In der Retorte bleibt Resorcinmonoäthyläther theils ölig ausgeschieden, theils neben Resorcin in Wasser gelöst zurück. Man mischt den ganzen Retorteninhalt mit concentrirter Kochsalzlösung. Der Äther scheidet sich fast vollständig als schweres Öl aus, wogegen das Resorcin in Lösung bleibt, ausgeschüttelt und zu einer neuen Operation verwendet wird.

Der Resorcinmonoäthyläther muss durch Destillation gereinigt werden.

In ganz gleicher Weise werden bei Anwendung von methylschwefelsaurem Kali die Methyläther des Resorcins gewonnen.

Die Einwirkung des Weselsky'schen Reagens wurde auf den Monomethyl-, Mono- und Diäthyläther des Resorcins studirt. Es wurde dabei in folgender Weise verfahren:

Je 8 Grm. des Resorcinäthers wurden in 500 Grm. getrockneten Äthers gelöst, in Eis gekühlt und 3 Cc. einer mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure unter beständigem Schütteln zugetropft.

Nach 24 Stunden hatten sich die Wände der Glasflaschen mit einem dunkeln krystallinischen Überzuge bedeckt, welcher mit einer Federfahne losgelöst und durch Abfiltriren und Waschen mit Äther von den andern Producten der Reaction getrennt wurde. Durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt, bilden diese Krystalle den unten als „ätherunlöslichen Farbstoff" bezeichneten Körper.

Die ätherische Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, sodann von der wässerigen Schichte abgehoben und abdestillirt. Es hinterblieb ein brauner Rückstand, der ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die so erhaltenen Derivate des Resorcinmethyl- und -äthyläthers sind in dieser Abhandlung als „ätherlösliche Farbstoffe" bezeichnet.

Die beim Ausschütteln erhaltene kalische Flüssigkeit wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Es scheidet sich dabei ein nicht weiter studirter Farbstoff mit etwas Harz aus. Man filtrirt davon ab und schüttelt mit Äther aus. Derselbe nimmt zwei Nitrokörper auf, welche durch Destillation mit Wasserdampf leicht von einander getrennt werden können. Jedes derselben enthält nur eine Nitrogruppe. Sie sind unten als „flüchtiger" und „nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyl-" und „monomethyläther" beschrieben.

Behandelt man den Resorcindiäthyläther in gleicher Weise wie den Monoäthyläther, so erhält man ganz dieselben Producte mit Ausnahme des in Äther unlöslichen Farbstoffes. Es bilden sich also auch hier der ätherlösliche Farbstoff und die beiden isomeren Nitroresorcinäther. Es kann dies nicht Wunder nehmen, wenn man sich an die Beobachtung Aronheim's[1] erinnert, dass sich bei der Behandlung des Diäthyläthers mit salpetriger Säure (in Form von Nitrosulfonsäure) ein Äthyl abspaltet und ein Derivat des Monoäthyläthers, der Nitrosoresorcinmonoäthyläther entsteht.

---

[1] Berl. Ber. XII. 30.

Farbstoffe.

Ätherunlöslicher Farbstoff aus Resorcinmonoäthyläther. Dieser Körper besteht aus sehr feinen, mikroskopischen, bordeauxrothen Nadeln, die keinen Flächenschimmer besitzen. Er ist unlöslich in Wasser, Äther und verdünnten Laugen, löslich in sehr grossen Mengen kochenden Alkohols, aus denen er beim Erkalten auskrystallisirt. In Schwefelsäure löst er sich mit intensiver Purpurfarbe auf, beim Verdünnen mit Wasser wird die Flüssigkeit orange.

Er schmilzt näherungsweise bei 230°. Erhitzt man ihn vorsichtig über seinen Schmelzpunkt, so gibt er ein sehr voluminöses, aus verfilzten Nadeln bestehendes Sublimat von orangegelber Farbe und wolligem Aussehen. Dasselbe besteht aus unverändertem Farbstoff, denn es löst sich in concentrirter Schwefelsäure noch mit der charakteristischen Purpurfarbe auf.

Die Analyse macht für diesen Farbstoff die Formel

$$C_{24}H_{20}N_2O_6$$

wahrscheinlich:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O_6$
C....	66·46	66·67
H....	4·80	4·63
N....	6·21	6·48
O....	—	22·22

Ätherlöslicher Farbstoff aus Resorcinmono- oder -diäthyläther. Der ätherlösliche Farbstoff besteht im reinen Zustande aus einem Haufwerk lebhaft orangerother Krystallnadeln. Er wird von absolutem Alkohol weit leichter als der ätherunlösliche aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit einer blauvioletten Farbe, welche die Mitte zwischen den Färbungen hält, welche die Lösungen des Diazoresorcinäthers und des „ätherunlöslichen Farbstoffes“ in Schwefelsäure zeigen. Auch diese Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser orange. In Kalilauge ist der Farbstoff unlöslich.

Er schmilzt bei 228° und ist vollkommen unzersetzt sublimirbar. Hingegen scheiterte ein Versuch, seine Dampfdichte nach

dem Verfahren V. Meyer's im Schwefeldampf zu nehmen. In der Kugel fand sich eine kohlige, nach Resorcin riechende Masse vor.

Für diesen Körper berechnet sich aus den Analysen als einfachste die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$
C....	69·80	69·46	69·71
H....	4·98	4·98	4·56
N....	6·55	6·47	5·81
O....	—	—	19·92

Dieselbe empirische Formel legt Weselsky seinem Orcinfarbstoffe bei.

Resorcinmonomethyläther gibt zwei Farbstoffe, welche in ihrem äusseren Ansehen und ihren Reactionen den entsprechenden Äthylderivaten fast vollständig gleichen.

Über die Constitution der aus den Resorcinäthern entstehenden Farbstoffe lässt sich bisher nichts Bestimmtes sagen, nur so viel ist gewiss, dass sie verschieden von dem Diazoresorcinäther, und somit keine directen Derivate des Diazoresorcins sind.

Nitroderivate.

Flüchtiges Mononitroresorcin. Destillirt man die bei der Diazoresorcinbereitung als Nebenproducte auftretenden Nitrokörper mit Wasserdampf, so geht, wie oben beschrieben, ein neues Nitroresorcin in die Vorlage über. Man schüttelt das wässerige Destillat sammt dem bereits Ausgeschiedenen mit Äther aus, verdunstet denselben und krystallisirt den Rückstand aus verdünntem Weingeist oder aus viel Wasser um.

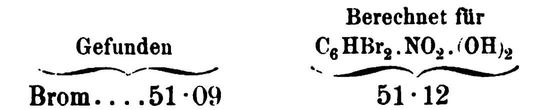
Bei der Analyse der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz wurde gefunden

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$
C....	46·43	46·45
H....	3·48	3·23
N....	9·58	9·03
O....	—	41·29

Das flüchtige Mononitroresorcin bildet orangerothe Prismen, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verflüchtigen und einen intensiven, an Orthonitrophenol erinnernden Geruch besitzen.

Es schmilzt bei 85° C. und ist destillirbar.

Bringt man es in Eisessig mit Brom zusammen, so krystallisirt ein Dibrommonitroresorcin aus, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, folgenden Bromgehalt zeigte:



	Gefunden	Berechnet für $C_6HBr_2.NO_2.(OH)_2$
Brom....	51·09	51·12

Es schmilzt bei 117° C.

Nitroderivate des Resorcinmonoäthyläthers. Bei der Einwirkung von Salpetrigsäuredämpfen auf Resorcinmono- und -diäthyläther wurden zwei isomere Mononitroresorcinmonoäthyläther erhalten und durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Der flüchtige wird durch Ausschütteln des Destillates mit Äther und Umkrystallisiren des durch Abtreiben des letzteren erhaltenen Rückstandes aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten.

Zur Gewinnung des nicht flüchtigen Nitroäthers wird der nach der Destillation mit Wasserdampf verbleibende Retorteninhalt filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt und das Extrahirte durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

In ganz gleicher Weise wurden die Nitroderivate des Resorcinmonomethyläthers getrennt und gereinigt.

Nichtflüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyläther. Krystallisirt aus Alkohol und Eisessig in Form compacter Nadeln oder Blätter, seine Lösung in kochendem Wasser scheidet beim Erkalten lange, verfilzte, weiche Nadeln aus.

Schmilzt bei 131° C. Löst sich mit dunkelgelber Farbe in Ätzkali, nach einiger Zeit krystallisiren lange Nadeln des Kalisalzes aus.

Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet für $C_6H_8.NO_2OC_2H_5.OH$
C....52·16	52·46
H.... 4·96	4·92
N.... 8·49	7·65
O.... —	34·97

Dieser Körper entsteht auch durch Oxydation des von Aronheim[1] aus dem Resorcindiäthyläther erhaltenen Nitrosoresorcinmonoäthyläthers.

Zur Darstellung des letzteren verfuhren wir auf folgende Weise:

1 Theil Resorcindiäthyläther und 1 Theil Amylnitrit wurden in 5 Theilen Alkohol gelöst und mit 10 Theilen einer Mischung versetzt, welche aus gleichen Volumen Alkohol und rauchender Salzsäure bereitet und in Eis gekühlt worden war. Nach kurzer Zeit begann die Ausscheidung gelber Krystalle und war nach einigen Stunden beendet. Dieses Verfahren hat den Vortheil gegenüber dem Aronheim'schen, dass man das Nitrosoproduct frei von allen öligen Beimengungen erhält. Man löst es zur vollständigen Reinigung in verdünntem Alkali auf, filtrirt und fällt mit Salzsäure aus.

Zur Überführung dieses Körpers in die entsprechende Nitroverbindung kann concentrirte Salpetersäure nicht verwendet werden, weil dieselbe einen Dinitroresorcinäther erzeugt. (Aronheim.) Versuche, die wir mit rothem Blutlaugensalz und übermangansaurem Kali anstellten, blieben ohne Erfolg.

Leitet man hingegen die Dämpfe der salpetrigen Säure in Äther, welcher sehr fein vertheilten Nitrosoresorcinäther suspendirt enthält, so erhält man nach einiger Zeit eine vollkommen klare Lösung. Zur Entfernung der Salpetersäure schüttelt man die Flüssigkeit wiederholt mit Wasser aus. Der Äther enthält dann nur mehr ein Nitroproduct, welches er nach dem Abkochen als langsam erstarrenden Rückstand hinterlässt. Man krystallisirt diesen aus möglichst wenig kochendem Benzol um und erhält beim

[1] Berl. Ber. XII. 30.

Erkalten eine reichliche Ausscheidung compacter Krystalle, die bei 131° C. schmelzen und alle Eigenschaften des nichtflüchtigen Mononitroresorcinmonoäthyläthers zeigen.

Auffallend ist, dass die Reaction der salpetrigen Säure auf in Äther gelöstes Nitrosophenol nicht analog der eben beschriebenen verläuft, sondern dass sich salpetersaures Paradiazophenol bildet, wie C. Jäger[1] nachgewiesen hat.[2]

Bromproduct. Versetzt man die Lösung des nichtflüchtigen Mononitroresorcinäthers in Eisessig mit überschüssigem Brom, so erstarrt die Flüssigkeit sehr bald zu einem Krystallbrei. Man reinigt das Bromproduct durch Absaugen, Waschen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus wenig Eisessig.

Es bildet schwach gelbe Nadeln, die bei 69° C. schmelzen. Sein Bromgehalt wurde zu 46·52 gefunden, es ist mithin Dibrommononitroresorcinmonoäthyläther $C_6H.NO_2.Br_2.OC_2H_5.OH$.

Flüchtiger Mononitroresorcinmonoäthyläther. Weiche, schwefelgelbe Nadeln von intensivem Geruche, welche bei 79° C. schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Essigsäure.

Gefunden	Berechnet für $C_6H_3NO_2.OC_2H_5.OH$
C....52·19	52·46
H.... 4·98	4·92
N.... 8·06	7·65
—	34·97

Dieser Körper kann auch aus dem nichtflüchtigen Mononitroresorcin erhalten werden. Man erhitzt je 5 Gramm derselben mit 10 Gramm äthylschwefelsaurem Kali, 12 Gramm Ätzkali und einigen Tropfen Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 140°, löst den Röhreninhalt in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus. Das Extrahirte wird mit Wasserdampf destillirt. Im Rückstande befindet sich nur unverändertes Nitroresorcin, nichtflüchtiger Nitroresorcinäther hat sich nicht

[1] Berl. Ber. VIII. 894.

[2] Hingegen lässt sich in Äther vertheiltes Dinitrosoresorcin auf diese Weise leicht in Dinitroresorcin überführen. Wir werden über dieses neue Nitroprodukt bald Ausführliches berichten.

gebildet. Das wässerige Destillat enthält den flüchtigen Äther, der durch Umkrystallisiren gereinigt, leicht mit dem aus Resorcinmonoäthyläther erhaltenen identificirt werden konnte.

Bromproduct Bei der Bromirung in Eisessig gibt dieser Körper einen Monobrommononitroresorcinmonoäthyläther

$$C_6H_2NO_2.Br.OC_2H_5.OH$$

wie sich aus der Brombestimmung ergibt.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_8BrNO_4$
Br....31·29	30·53

Er bildet schön gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 114° C.

Mononitroresorcinmonomethyläther. Diese Körper sind in allen ihren Eigenschaften den entsprechenden Äthylderivaten ausserordentlich ähnlich. Der nichtflüchtige Äther schmilzt bei 144°, der flüchtige bei 95° C.

Ihre Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden		Berechnet für
Flüchtiger Äther	Nichtflüchtiger Äther	$C_7H_7NO_4$
C....49·22	49·31	49·70
H.... 4·31	4·42	4·14
N.... 8·45	8·65	8·28
O.... —	—	37·87

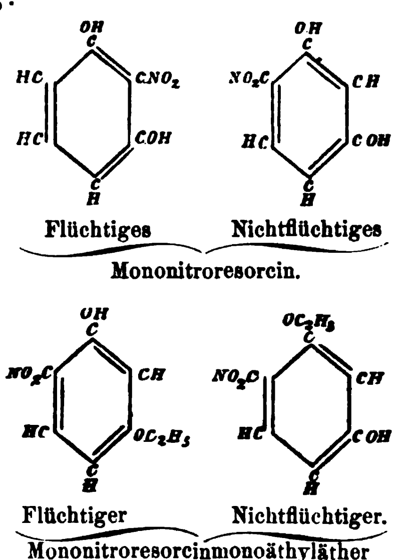
Wenn man aus dem Verhalten der Mononitrophenole den Schluss ziehen darf, dass die Flüchtigkeit der Mononitrooxybenzole überhaupt von der benachbarten Stellung der Nitro- und wenigstens einer Hydroxylgruppe abhänge, so kann man sich über die Constitution der beschriebenen Nitroderivate des Resorcins folgende Vorstellung machen.

Dem flüchtigen Nitroresorcinmonoäthyläther kann dann nur die Formel $C_6H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{O}C_2H_5.\overset{1}{O}H$ oder $C_6H_3.\overset{6}{N}O_2.O\overset{3}{C}_2H_5.\overset{1}{O}H$ zukommen. Das ihm zu Grunde liegende Mononitroresorcin müsste dann $C_6H_3.\overset{2}{N}O_2.\overset{3}{O}H\overset{1}{O}H$ oder $C_6H_3.\overset{6}{N}O_2.\overset{3}{O}H.\overset{1}{O}H$ sein. Im letzteren Falle befände sich die Nitrogruppe zu dem Einen Hydroxyl in der Ortho-, zum andern in der Parastellung, im ersteren zu beiden

Hydroxylen in der Orthostellung. Das dem flüchtigen Nitroresorcinäther entsprechende Nitroresorcin ist aber, wie wir oben gezeigt haben, das gewöhnliche Nitroresorcin (Schm. = 115°). Seine Nichtflüchtigkeit macht die Wahl zwischen den beiden möglichen Formeln nicht schwer, es ist zweifellos als $C_6H_3\overset{6}{N}O_2\,\overset{3}{O}H\overset{1}{O}H$ zu betrachten. Für das flüchtige Mononitroresorcin bleibt dann die Formel $C_6H_3.\overset{3}{O}H.\overset{2}{N}O_2.\overset{1}{O}H$ mit der doppelten Orthostellung der Nitrogruppe übrig.

Der nichtflüchtige Mononitroresorcinäther entsteht auch durch Oxydation des Mononitrosoresorcinäthers. Nitrosophenole enthalten aber die Nitrosogruppen in der Regel in der Parastellung zu den Hydroxylen, demnach wäre Aronheim's Nitrosoresorcinmonoäthyläther $C_6H_3.\overset{4}{N}O.\overset{3}{O}C_2H_5.\overset{1}{O}H$ und der nichtflüchtige Nitroresorcinäther $C_6H_3.\overset{4}{N}O_2.O\overset{3}{C}_2H_5.\overset{1}{O}H$. Die beiden beschriebenen Nitroresorcinäther leiten sich mithin vom nichtflüchtigen Mononitroresorcin ab.

Eine Übersicht dieser Verhältnisse gibt die folgende Zusammenstellung:



Flüchtiges — Nichtflüchtiges
Mononitroresorcin.

Flüchtiger — Nichtflüchtiger.
Mononitroresorcinmonoäthyläther

Über einige Platincyandoppelverbindungen.

Von **Roman Scholz.**

(Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1880.)

Gelegentlich der Darstellung von Sulfaten einiger Amine habe ich auf Veranlassung des Herrn Professors P. Weselsky versucht, dieselben auf Baryumplatincyanür wirken zu lassen, und habe einige Platincyandoppelverbindungen erhalten, welche sich theils durch ihre Krystallisationsfähigkeit, theils durch eine prachtvolle Fluorescenz auszeichnen.

Die Bestimmungen der Krystallform, sowie des optischen Verhaltens dieser Verbindungen hatte Herr Custos Dr. Aristides Březina die Güte zu übernehmen.

1. Hydroxylammoniumplatincyanür.

$PtCy_2 . 2(NH_3 . OHCy) + 2aq)$.[1]

Diese Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist und Äther, und krystallisirt daher erst aus einer syrupösen Lösung; sie stellt dunkelorange, prismatische, an der Luft leicht zerfliessliche Krystalle dar, die eine blaue Fluorescenz besitzen; sie verliert das Wasser bei 55° C. vollständig und färbt sich gelb. Weiter erhitzt gibt dieselbe Blausäure ab, und es bleibt ein schmutziggelber Körper zurück, welcher Platincyanür ist.

0·9399 Grm. Substanz gaben bei 55° C. durch 3 Stunden getrocknet 0·0854 Grm. Wasser.

---

[1] Das Hydroxylamin wurde nach Lossen, Annal. der Chemie und Pharmacie, Suppl. VI, pag. 220, dargestellt.

I. 0·8397 Grm. der getrockneten Substanz gaben nach dem Einäschern 0·4460 Grm. Platin.

II. 0·6270 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3035 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2.2(NH_3.OH,Cy).2aq.$	Gefunden I	Gefunden II
H_2O	8·88	9·08	—
Pt	48·59	48·28	48·40

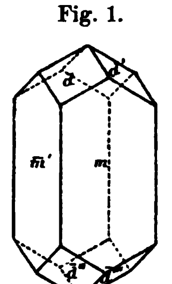
2. Äthylammoniumplatincyanür. $PtCy_2.2(NH_3C_2H_5Cy)$.

Grosse, farblose, gut ausgebildete Krystalle, welche an der Luft nach und nach zerfliessen. Sie schmelzen anfangs zu einer wasserhellen Flüssigkeit, bei weiterem Erhitzen wird dieselbe gelb, in Folge der eintretenden Zersetzung. In Wasser und Weingeist lösen sich die Krystalle mit grosser Leichtigkeit; v. Thann[1] erhielt aus der alkoholischen Lösung gelbe Krystalle, welche er als Platincyanäthyl beschrieb. Mir ist es nicht gelungen, eine ähnliche Verbindung zu erhalten.

0·6369 Grm. der lufttrockenen Substanz gaben 0·3173 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2.2(NH_3C_2H_5.Cy)$	Gefunden
Pt	50·18	49·82

Fig. 1.



Krystallsystem: Tetragonal.
Elemente: $a:a:c = 1:1:0·7738$.
Formen: m(110) d(101).
Alle Flächen eben und glatt.
Spaltbarkeit: m (110) ausgezeichnet.

	Winkel	Rechnung	Messung
md	110:101	64°22	64°22
dd'	101:011	51 17	51·14
$d\bar{d}''$	101:10$\bar{1}$	—	10[illegible]·32

Farbe: Wasserhell.
Optisch einaxig, positiv.

---

[1] Berichte der Wiener kais. Akad. XXXI, 13.

3. Diäthylammoniumplatincyanür. $PtCy_2.2(NH_2(C_2H_5)_2Cy)$

Farblose Krystalle, welche bei 120° C. noch keinen Gewichtsverlust erleiden, bei 165° C. sich aber zu zersetzen beginnen.

I. 0·7400 Grm. bei obiger Temperatur getrockneter Substanz gaben 0·3229 Grm. Platin.

II. 0·7754 Grm. lufttrockener Substanz gaben 0·3395 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2.2(NH_2(C_2H_5)_2Cy)$	Gefunden I	Gefunden II
Pt	43·92	43·77	43·75

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $a:b:c = 1·75:1:1·39$.

$\alpha = 83°11$; $\beta = 93°18$; $\gamma = 94°6$.

Formen: $a(100)$ $c(001)$ $m(110)$ $n(1\bar{1}0)$ $e(\bar{1}01)$ $q(\bar{1}12)$.

Flächenbeschaffenheit: Alle Flächen uneben, häufig etwas abgerundet. Messungen und Elemente ungenau.

Spaltbarkeit (101) undeutlich.

	Winkel	Rechnung	Messung
ac	100:001	—	87°12
ce	001:$\bar{1}$01	—	39 20
e$\bar{a}$	$\bar{1}$01:$\bar{1}$00	53°28	53 30
am	100:110	—	57 37
an	100:1$\bar{1}$0	—	63 17
m$\bar{n}$	110:$\bar{1}$10	59 60	59 4
cm	001:110	—	94 13
cn	001:1$\bar{1}$0	82 39	82 11
cq	001:$\bar{1}$12	40 31	40 19
e$\bar{m}$	$\bar{1}$01:$\bar{1}\bar{1}$0	66 26	66 24
e$\bar{n}$	$\bar{1}$01:$\bar{1}$10	79 29	79 17

Fig. 2.

Farbe: wasserhell.

Optische Orientirung: Auf *c* eine optische Axe, nach rechts rückwärts unter beiläufig 27° (in Glas gemessen) austretend; die zweite nach links austretend, ist nicht mehr durch *c* zu beobachten; Charakter positiv, $\rho < v$.

4. Triäthylammoniumplatincyanür. $PtCy_2 . 2(NH(C_2H_5)_3Cy)$.[1]

Farblose, oft 2 Ctm. lange und 1 bis 3 Mm. breite, stark glänzende Krystalle, welche bei 80° C. schmelzen. Nach dem Erhitzen auf 120° C. wird die geschmolzene Masse beim Erkalten undurchsichtig.

0·6404 Grm. Substanz gaben bei 120° C. getrocknet 0·0454 Grm. Wasser.

0·5950 Grm. der getrockneten Substanz gaben 0·2318 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(NH(C_2H_5)_3Cy)+2aq.$	Gefunden
H_2O	6·65	7·08
Pt	36·46	36·19.

Krystallform: Monoklin.

Elemente: $a:b:c = 1·8014:1:0·8959.$

$\beta = 93°38·5.$

Formen: $a(100)$ $c(001)$ $m(110)$ $e(021)$ $p(\bar{1}11)$.

Flächenbeschaffenheit: *a c m p* eben und glatt, *e* stark convex und gegen (011) hin schwankend.

Spaltbarkeit: $c(001)$ und $a(100)$ ausgezeichnet, $p(\bar{1}11)$ vollkommen.

Fig. 3.

	Winkel	Rechnung	Messung
am	100:110	60°55	60°55
mm'	110:1$\bar{1}$0	—	58 10
ac	100:001	—	86 22
cm	001:110	88·14	88 14
cp	001:$\bar{1}$11	46 34	46 35
pp'	$\bar{1}$11:$\bar{1}\bar{1}$1	78 50	78 51
āp	$\bar{1}$00:$\bar{1}$11	—	72 4

Farbe: Wasserhell.

---

[1] Die Äthylamine wurden nach Heintz (Ann. CXXVII, 43) dargestellt und nach der Methode von A. W. Hoffmann getrennt. (Berl. Berichte 1870, 776.)

Optische Orientirung: Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene, Bisectrix in derselben, zwischen $c(001)$ und $\bar{a}(\bar{1}00)$ austretend (100) $ca = 133°25$; $\rho<v$; Axenwinkel in Glas für Na-Licht = 60°.

5. Anilinplatincyanür. $PtCy_2 . 2(C_6H_5NH_2 . HCy.)$

Perlmutterglänzende Blättchen, in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen wird die Verbindung unter Abspaltung von Anilin gelb, dann braun und endlich bleibt unter Verglimmen metallisches Platin zurück.

0·8871 Grm. bei 120° C. ohne Gewichtsverlust getrockneter Substanz gaben 0·3548 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(C_6H_5NH_2 . HCy)$	Gefunden
Pt	40·33	39·99

Krystallsystem: Triklin.

Elemente: — in roher Näherung — $a:b:c = 1·33:1:1·25$.

$\alpha = 95°49$; $\beta = 108°24$; $\gamma = 90°38$.

Formen: $a(100$ $b(010)$ $c(001)$ $p(111)$ $q(\bar{1}\bar{1}1)$.

Flächen: c gewölbt, a und b abgerundet und matt, p sehr schmal, übrigens eben, q eben und glatt. Messungen sehr ungenau.

Spaltbarkeit: c(001) und $q(\bar{1}\bar{1}1)$, beide ausgezeichnet.

	Winkel	Rechnung	Messung.
bc	010:001	—	83°39
ca	001:100	—	71 26
ab	100:010	87°23	—
$\bar{a}q$	$\bar{1}00:\bar{1}\bar{1}1$	—	65° 3
$\bar{b}q$	$0\bar{1}0:\bar{1}\bar{1}1$	—	45 17
cq	$001:\bar{1}\bar{1}1$	—	68 54
cp	001:111	45 52	44 23
$p\bar{q}$	$111:11\bar{1}$	65 14	66 45.

Fig. 4.

Farbe: Hellbraungelb, an der Luft rasch gelb und undurchsichtig werdend.

Optische Orientirung: Auf c nach rückwärts und etwas nach rechts geneigt eine optische Axe (roth aussen, violett innen) unter

$((30°))_{Na}$, auf *q* dieselbe Axe in der Richtung gegen *c* unter $((45—50°))_{Na}$ austretend.

6. Paratoluidinplatincyanür. $PtCy_2 . 2(C_7H_7NH_2 . HCy)$.

Keilförmig gruppirte Krystalle von schwach rosenrother Farbe. Die anfangs schwach rosenroth gefärbte Lösung wird beim Eindampfen intensiv kirschroth.

1·3298 Grm. bei 120° C. getrockneter Substanz gaben 0·5063 Grm. Platin.

	Berechnet für $PtCy_2 . 2(C_7H_7NH_2 . HCy)$	Gefunden
Pt	38·15	38·08.

Krystallsystem: Monoklin.

Elemente: $a : b : c = 0·6382 : 1 : 0·4465.$

$\beta = 91°22·4.$

Formen: *b*(010) *p*(111) *q*(111).

Rechtwinkelig gestrickte Formen, nach den Axen *Y* und *Z* aneinandergereiht.

Spaltbarkeit: Ausgezeichnet *b* (010).

Fig. 5.

	Winkel	Rechnung	Messung
bp	010:111	—	70° 7
pp'	$111:1\bar{1}1$	39°47	39 47
bq	$010:\bar{1}11$	—	69 42
qq'	$\bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	40 37	40 37
pq	$111:\bar{1}11$	—	65 9
pq'	$111:\bar{1}\bar{1}1$	79 23	79 11

Farbe: Purpurviolett.

Optische Orientirung: Positive Mittellinie zur Spaltungsebene senkrecht; Axenebene im spitzen Winkel $ZO\bar{X}$; Axenwinkel in Glas 98°.

Schema: (100) $ca = 128°38$; $((AB))_{Na} = 98°$.

7. α-Naphtylaminplatincyanür. $PtCy_2 . 2(C_{10}H_7NH_2 . HCy)$.

Rauchgraue, kleine glasglänzende Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind.

I. 0·2920 Grm. der bei 120° C. ohne Gewichtsverlust getrockneten Substanz gaben 0·0970 Grm. Platin.

II. 0·9294 Grm. derselben Substanz gaben 0·3086 Grm. Platin.

Berechnet für $PtCy_2.2(C_{10}H_7NH_2.HCy)$	Gefunden I	Gefunden II
Pt........33·49	33·22	33·12.

Krystallsystem: Rhombisch.

Elemente: $a:b:c$ = 0·5112 : 1 : 1·2033.

Formen: *c*(001) *d*(101) *e*(011) *n*(130).

Flächenbeschaffenheit: *d* und *e* glatt und glänzend, *c* schwach schildförmig erhöht, *n* stark convex.

Spaltbarkeit: *c*(001) vollkommen.

	Winkel	Rechnung	Messung
dd'	101:10$\bar{1}$	46° 2	46° 4
ee'	011:01$\bar{1}$	79 27	79 31
de	101:011	75 32	75 32
dn	101:130	59 49	59 39

Fig. 6.

Farbe: Neutralgrau.

Optische Orientirung wegen der geringen Durchsichtigkeit der Substanz nicht bestimmbar.

Die Platincyanverbindungen der Formel $PtCy_2.2RCy$ oder $PtCy_2.RCy_2$ geben, wie Martius gezeigt hat, mit anderen Verbindungen dieser Reihe schön krystallisirbare und fluorescirende Doppelverbindungen.

Ich habe in dieser Richtung ebenfalls Versuche angestellt und die Hydroxylammoniumplatincyanür-Verbindung in äquivalenten Verhältnissen mit den Platincyan-Verbindungen der Alkali- und Erdalkaligruppen gemischt.

Es ist mir jedoch nur gelungen, das Lithium-Hydroxylammonium- und das Ammoniumhydroxylammoniumplatincyanür darzustellen.

8. Ammonium-Hydroxylammoniumplatincyanür.

$PtCy_2.2(NH_4Cy)+PtCy_2.2(NH_3OH.Cy)+7$ aq.

Gelbe, prismatische Krystalle mit prächtig zeisiggrünem Reflex in der Richtung der Hauptaxe. Dieselben werden bei

längerem Liegen am Lichte, selbst in verschlossenem Gefässe braun mit kupferfarbigem Metallreflex, wahrscheinlich unter Bildung eines dem Ammoniumplatinsesquicyanid analogen Körpers.

Von einer Bestimmung des Wassers musste wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung Umgang genommen werden. Bei langsamer Krystallisation aus Wasser erhält man kleine, wohlausgebildete Krystalle.

0·9626 Grm. lufttrockener Substanz gaben nach dem Einäschern 0·4100 Grm. Platin.

Berechnet für $PtCy_2.2(NH_4Cy)+PtCy_2.2(NH_3OHCy)+7aq.$	Gefunden
Pt........47·40	47.53

9. Lithium-Hydroxylammoniumplatincyanür.

$PtCy_2.2(LiCy)+PtCy_2.2(NH_3OHCy)+6\,aq.$

Purpurrothe, prismatische, hygroskopische Krystalle mit prächtig smaragdgrünem Metallreflex. Beim Trocknen im Luftbade werden sie zuerst olivengrün, dann orange, endlich bei 120° C. schwefelgelb. Bringt man die so getrocknete Substanz an feuchte Luft, so wird sie sofort dunkelkirschroth, zuletzt dunkelgrün. Concentrirte Schwefelsäure entzieht dieser Verbindung das Wasser, sie wird nachher ebenfalls orange, zuletzt gelb.

1·1810 Grm. bei 120° C. getrocknet, gaben 0·1636 Grm. Wasser.

1·0150 Grm. Substanz gaben 0·1714 Grm. Lithiumsulfat und 0·5873 Grm. Platin.

Berechnet für $PtCy_2.2(LiCy)+PtCy_2.2(NH_3OH.Cy)+6aq.$	Gefunden
H_2O.....13·62	13·86
Li ...... 1·76	1·85
Pt ......49·79	49·85.

Über graphische Formeln der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen.

Von **Rudolf Wegscheider.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.) (LIV.)

(Mit 23 Holzschnitten.)

Die Frage, ob im Benzol neun einfache oder drei einfache und drei doppelte Bindungen anzunehmen sind, ist durch die interessanten Arbeiten von Thomsen und Barth auf gänzlich verschiedenen Wegen mit einem hohen Grade der Wahrscheinlichkeit zu Gunsten der ersteren Annahme entschieden worden. Thomsen[1] zeigte, dass die Bildungswärme eines Kohlenwasserstoffs sich aus dessen Constitutionsformel berechnen lasse und wesentlich abhängig sei von der Anzahl der darin vorkommenden einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen. Mit der hiernach unter Annahme von neun einfachen Bindungen abgeleiteten Bildungswärme des Benzols[2] stehen die Werthe, welche aus der von Berthelot bestimmten Wärmetönung bei Bildung von Benzol aus Acetylen[3] und aus der von Thomsen in jüngster Zeit publicirten Verbrennungswärme dieses Körpers[4] sich ergeben, im Einklang, während die gewöhnliche in der Kekulé'schen Formel ausgedrückte Vorstellung einen ganz anderen Werth fordert. Barth[5] hat die Bildung von Carboxytartronsäure aus Brenzkatechin beobachtet und gezeigt, dass diese Reaction sich nur unter der Annahme ungezwungen erklären lässt, dass im Benzol mindestens ein Kohlenstoffatom mit drei anderen in Bindung steht. Wenn man

---

[1] Berl. Ber. XIII. 1331, 1388.

[2] Berl. Ber. XIII. 1391.

[3] Jahresbericht für Chemie von 1876, S. 91; Naumann, Allg. und phys. Chemie, 654.

[4] Berl. Ber. XIII. 1806.

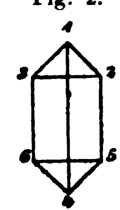
[5] Monatshefte für Chemie 1880, S. 869.

noch berücksichtigt, dass ein Mono- und drei Bi-Substitutionsproducte möglich sind, so folgt hieraus, dass jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in Bindung steht, während die vierte Affinität mit Wasserstoff gesättigt ist.

Fügt man zu der aus den angeführten Untersuchungen folgenden Bedingung für eine richtige Benzolformel, dass die Kohlenstoffe durch neun einfache Bindungen verkettet sind, die übrigens auch der Thomsen'schen Abhandlung zu Grunde liegende Annahme hinzu, dass alle diese Bindungen ihrer Natur und Intensität nach gleich sind, dass also Stellungsisomerien nur dort bestehen, wo die Verschiedenheit in von bestimmten räumlichen Vorstellungen unabhängigen Unterschieden der Bindungsverhältnisse beruht, so genügt nur eine Formel der durch eine grosse Beobachtungsreihe festgestellten Thatsache, dass ein Mono- und drei Bi-Substitutionsproducte möglich sind, nämlich die von Claus[1] zuerst erwähnte, von Ladenburg[2] aufgenommene und vertheidigte Prismenformel (Fig. 1), welche auch in der Ebene geschrieben werden kann (Fig. 2), ohne dass in den Bindungsverhältnissen etwas geändert wird (die Ziffern in den Figuren bezeichnen die correspondirenden Kohlenstoffatome). Welche Stellungen bei diesen Formeln der Ortho- Meta- und Parareihe zugehören, entscheidet sich daraus, dass beim Eintritt eines substituirenden Atoms in ein Bi-Substitutionsproduct mit gleichen substituirenden Atomen, welche jedoch von dem neueintretenden verschieden sind, zwei Isomere möglich sind, wenn das Bi-Substitutionsproduct der Orthoreihe, drei, wenn es der Metareihe, eines, wenn es der Parareihe angehört. Hiernach sind 1—6, 1—5, 2—4, 2—6, 3—4, 3—5 Orthostellungen, 1—2, 2—3, 1—3, 4—5, 5—6, 4—6 Metastellungen, 1—4, 2—5, 3—6 Parastellungen.[3]

Fig. 1

Fig. 2.



[1] Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie, 208.

[2] Siehe dessen Theorie der aromatischen Verbindungen.

[3] Der Nachweis ist zusammengestellt in Ladenburg, „Theorie der aromatischen Verbindungen“.

Die Formulirung der Kohlenwasserstoffe mit condensirten Benzolkernen wurde bis jetzt immer nur auf Grund der Kekulé'-schen Formel versucht. Nachdem diese nicht mehr einen genügenden Ausdruck der bekannten Thatsachen bildet, wird es nothwendig, für dieselben Formeln auf Grund der Prismenformel zu entwickeln, wenn auch für gewöhnliche Fälle die der Kekulé'-schen Hypothese entsprechenden Formeln ihrer Anschaulichkeit halber wahrscheinlich allgemein in Gebrauch bleiben werden. Dieser Umstand dürfte die Mittheilung der nachfolgenden Erörterungen rechtfertigen.

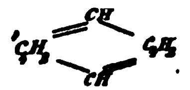
I. Formel des Naphtalins.

Die Experimentaluntersuchungen über das Naphtalin haben folgende Resultate geliefert: 1. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben. 2. Die gemeinsamen Kohlenstoffatome stehen in beiden Benzolkernen in der Orthostellung. 3. Wird ein Wasserstoffatom substituirt, so sind zwei Isomere möglich. Wenn für das Benzol die Prismenformel gilt, so müssen im Naphtalin einige (vier) der im Benzol vorkommenden Bindungen gelöst sein. Sonst hätte man an den beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffen des Naphtalins, welche in beiden Kernen in der Orthostellung sein müssen, je sechs Bindungen. Man darf annehmen, dass diese Lösung von Bindungen in beiden Kernen auf gleiche Weise vor sich geht; denn beide verhalten sich, soweit unser experimentelles Material reicht, vollkommen gleich. Ausserdem würden sonst mehr als zwei Monosubstitutionsproducte möglich sein. Unter dieser Voraussetzung gibt es bezüglich der Bindungsverhältnisse der gemeinsamen Kohlenstoffe folgende fünf Möglichkeiten:

1. Die gemeinsamen Kohlenstoffe stehen mit den beiden Resten C_4 der Benzolkerne (wobei die gemeinsamen Kohlenstoffe abgesondert sind) nur mit je einer Affinität in Bindung. Sie sind ferner unter einander gebunden und ihre vierte Affinität ist mit Wasserstoff gesättigt. Formel

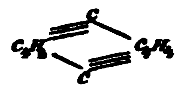
$$\underbrace{C_4H_3 \begin{array}{c} \diagup CH \diagdown \\ | \\ \diagdown CH \diagup \end{array} C_4H_3}$$

2. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind mit einem Rest durch zwei mit dem andern durch eine Affinität verbunden. Die vierte Affinität wird durch Wasserstoff gesättigt. Formel [1]



3. Die Bindung mit den beiden C_4-Resten ist wie im vorigen Fall; die vierten Affinitäten binden sich gegenseitig. Formel [1]

4. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind mit einem Rest durch drei mit dem anderen durch eine Affinität verbunden. Formel [1]



5. Die gemeinsamen Kohlenstoffe sind an jeden Rest mit zwei Affinitäten gebunden. Formel [1]

Zu den Bindungen, welche in den Fällen 1 und 3 zwischen den einzelnen Resten gezeichnet sind, ist noch Folgendes zu bemerken. Wie oben erwähnt, werden an den gemeinsamen Kohlenstoffen in jedem Benzolkern Bindungen gelöst. Hiedurch

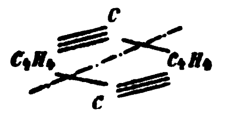
---

[1] Die Zeichen = und ≡ bedeuten in diesen fünf Formeln nicht doppelte und dreifache, sondern zwei, respective drei einfache Bindungen. Denn mehrfache Bindungen, die ohnedies schon nach Analogie der Benzolformel im Naphtalin kaum anzunehmen wären, müssen vollends ausser Betracht gelassen werden, nachdem Thomsen (Berl. Ber. XIII. 1332, 1808) nachgewiesen hat, dass die doppelte Bindung nicht fester, die dreifache sogar schwächer ist als eine einfache. Die grosse Beständigkeit der höheren Kohlenwasserstoffe kann aber nur erklärt werden, wenn die Kohlenstoffe auf die festeste Art, also durch lauter einfache Bindungen zusammengehalten gedacht werden.

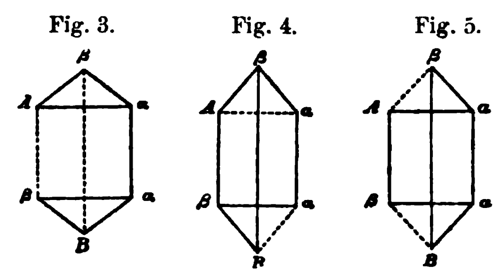
werden Affinitäten an den übrigen Kohlenstoffen frei, deren Bindung im Allgemeinen sowohl innerhalb eines jeden Kernes als auch zwischen den beiden Kernen erfolgen kann. Dieser letztere Fall tritt nothwendig ein, wenn in jedem Kern eine ungerade Anzahl von Bindungen gelöst wird, und das ist bei den Formeln 1 und 3 der Fall. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch in anderen Fällen solche Bindungen zwischen den C_4-Resten auftreten können. Vielmehr bilden die hiedurch sich ergebenden Combinationen einen Umstand, der die Zahl der denkbaren Formeln bedeutend erhöht und in der speciellen Discussion berücksichtigt werden muss.

Nun ist zu untersuchen, welche von den fünf aufgestellten Formeln den Beobachtungen genügt. Die Fälle 1 und 3 entsprechen der Bedingung nicht, dass die gemeinsamen Kohlenstoffe in der Orthostellung sein sollen. Denn das Charakteristische dieser Stellung gegenüber der Para- und Metastellung besteht, wie ein Blick auf die Benzolformel lehrt, darin, dass die beiden Kohlenstoffe nicht direct gebunden sind. Die Fälle 1 und 2 liefern mehr als zwei Monosubstitutionsproducte. Das erste Isomere entsteht, wenn Wasserstoffe an den gemeinsamen, daher in einer ausgezeichneten Stellung befindlichen Kohlenstoffen ersetzt werden. Von den vier übrigen Kohlenstoffen eines jeden Benzolkernes tragen drei substituirbare Wasserstoffatome, wie die Formeln zeigen; diese drei müssten in der gleichen Stellung sein, wenn nur zwei Isomere möglich sein sollen. Es ist aber keine Anordnung der Bindungen denkbar, bei welcher alle drei mit den gemeinsamen Kohlenstoffatomen und mit jenem des C_4-Restes, welcher keinen Wasserstoff trägt, in gleicher Weise gebunden sind. Ausserdem liesse sich die Oxydation des Naphtalins und seiner Derivate zu Phtalsäure, respective substituirten Phtalsäuren nur unter Annahme einer Wanderung der Wasserstoffe und substituirenden Atomgruppen erklären. Es erübrigen also die Fälle 4 und 5. Die Formel sub 4 erklärt die glatte Bildung von Phtalsäure aus Naphtalin nicht besonders gut; denn da die Beständigkeit der aromatischen Verbindungen durch die vielfach verketteten einfachen Bindungen erklärt werden soll, liegt auch die Annahme nahe, dass dann nicht beide gemeinsamen Kohlenstoffe mit einem der beiden Reste des Benzolkernes (C_4) verbunden

bleiben würden, sondern dass jeder an jenem festgehalten würde, mit welchem er durch drei Bindungen zusammenhängt, dass also die Spaltung nach der punktirten Linie erfolgen würde. Wenn man übrigens die einzelnen Formeln entwickelt, welche zum Falle 4 gehören, so findet man, dass keine einzige unzweifelhaft nur zwei Monosubstitutionsprodukte liefert.



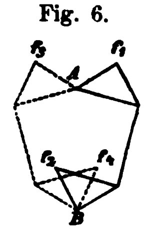
Was den Fall 5 betrifft, so fordert derselbe, dass in jedem Benzolkern bei der Zusammenfügung zum Naphtalin zwei der im Benzol vorkommenden Bindungen gelöst werden, und zwar an jedem gemeinsamen Kohlenstoffatom je eine. Die Lösung der Bindungen kann auf neun Arten erfolgen. Hievon sind aber sechs Combinationen dadurch ausgeschlossen, dass sie drei durch ihre Bindungsverhältnisse unterschiedene Kategorien von Kohlenstoffatomen enthalten, je nachdem sie an beide, an einen oder an keinen der zwei Kohlenstoffe gebunden sind, welche im Naphtalin den beiden Benzolkernen zugleich angehören. Es sind also nur die drei übrigen Combinationen (Fig. 3, 4, 5) mit dem Umstande vereinbar, dass immer nur zwei isomere Monosubstitutionsproducte des Naphtalins bekannt sind. Mit A und B sind die beiden Benzolkernen gemeinsamen Kohlenstoffe, mit α und β die Stellungen der beiden Monosubstitutionsproducte, mit gestrichelten Linien die wegfallenden Bindungen bezeichnet.



Aus Fig. 3 ergibt sich die Naphtalinformel Fig. 6, in welcher noch zwischen den Kohlenstoffen f_1, f_2, f_3, f_4 zwei Bindungen einzuschalten sind. Die Bindungen des einen Benzolkernes sind ausgezogen, die des andern punktirt. Die Einschaltung der zwei

neuen Bindungen ist auf drei Arten denkbar; aber nur, wenn f_1 mit f_3, f_2 mit f_4 gebunden werden, erhält man eine Formel, welche zwei Monosubstitutionsproducte erklärt, während in den anderen zwei Fällen alle Stellungen gleichwerthig würden. Man erhält so die Formel Fig. 7. Eine andere Schreibweise hiefür ist Fig. 8. Die correspondirenden Kohlenstoffe sind in beiden Figuren gleich bezeichnet, die Stellungen der beiden Monosubstitutionsproducte tragen die Indices α und β.

Fig. 6.



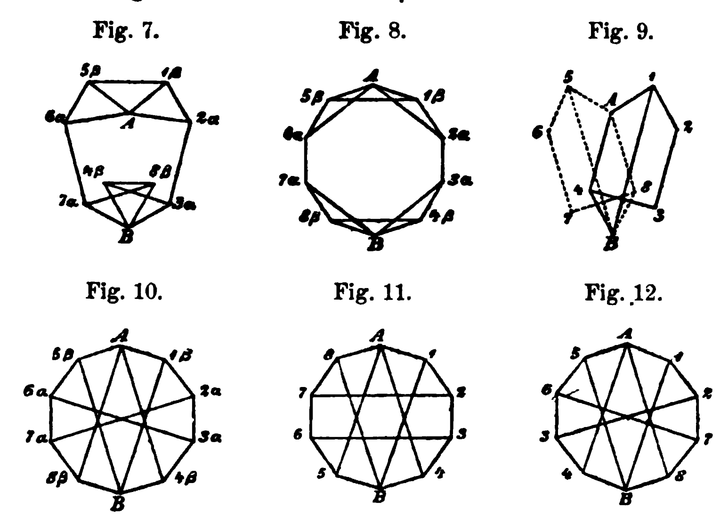


Fig. 7. Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 10. Fig. 11. Fig. 12.

Fig. 4 liefert als Formel des Naphtalins die Fig. 9, in welcher noch zwischen den Kohlenstoffen 2, 3, 6, 7 zwei Bindungen fehlen. Je nachdem man 2 mit 6 oder mit 7 verbindet, erhält man die Formeln Fig. 10 und 11, welche aber offenbar identisch sind. Aus Fig. 10, 11 und 12 ersieht man, dass die Bindungen A—5 und B— 5, ebenso 2—3 und 2—7 gleichwerthig sind. Für den Fall, dass zwei gleiche substituirende Atome oder Atomgruppen in das Naphtalin eintreten, liefert diese Formel nur sechs Isomere; sie ist daher zu verwerfen, denn es sind acht allem Anschein nach verschiedene Dichlornaphtaline bekannt. [1]

[1] Siehe die Zusammenstellung derselben in Reverdin und Nöltings Schrift: Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Seite 18 und 19.

Aus Fig. 5 folgt die Naphtalinformel Fig. 13, in welcher die zwischen 1, 4, 5, 8 noch fehlenden Bindungen nur in der Art eingeschaltet werden können, dass 1 mit 5, 4 mit 8 verbunden wird, da sonst nur ein Monosubstitutionsproduct erklärbar wäre. Setzt man also diese Bindungen ein, so erhält man Fig. 14, welche Formel nur wenig verschieden ist von Fig. 8.

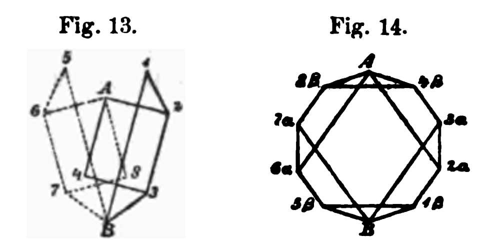


Fig. 13. Fig. 14.

Um den Zusammenhang zwischen den so erhaltenen Naphtalinformeln 8 und 14 und der Prismenformel des Benzols (Fig. 15) klarer hervortreten zu lassen, kann man für letztere die Schreibweise der Fig. 16 und 17 gebrauchen, wobei wieder die correspondirenden Kohlenstoffatome gleich bezeichnet sind. Es ist leicht ersichtlich, in welcher Weise Reactionen wie die Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen, seine Oxydation zu Phtalsäure etc. zu erklären sind.

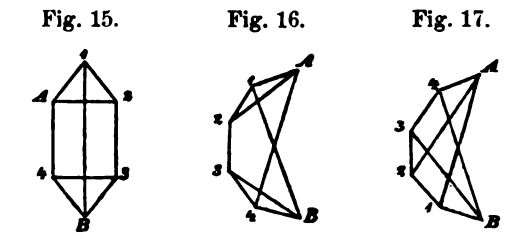


Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

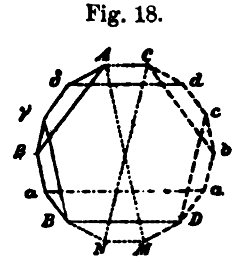
Dass die mit α und β bezeichneten Stellen den mit dem gleichen Buchstaben bezeichneten Naphtalinderivaten entsprechen, lässt sich durch denselben Schluss zeigen, den Reverdin und Nölting[1] mit Beziehung auf die gewöhnliche Naphtalinformel zusammengestellt haben.

[1] Über die Constitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge, Seite 8.

II. Formel des Phenanthrens.

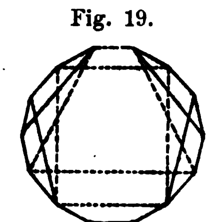
Im Phenanthren sind auf Grund seiner Entstehung aus Stilben, dann aus Diphenyl und Äthylen, ferner wegen der Oxydation zu Diphensäure und der Bildung von Diphenyl aus Phenanthrenchinon zwei Benzolkerne anzunehmen, welche einerseits direct, anderseits mittelst der Gruppe C_2H_2 verbunden sind; in beiden befindet sich der Ort der directen Bindung zu dem der Anlagerung der Gruppe C_2H_2 in der Orthostellung. Die Annahme, dass durch den Eintritt von C_2H_2 in der angegebenen Weise ein dritter Benzolkern gebildet werde, ist nach Kekulé's Benzolformel eine sich von selbst aufdrängende; bei der Prismenformel fällt jede Nöthigung hiezu weg. Da jedoch das Phenanthrenchinon kein Doppelketon ist, sondern die Gruppe $\begin{array}{c} \mid \quad \mid \\ -c-c- \\ \mid \quad \mid \\ o-o \end{array}$ enthält, und weil die Chinongruppe in den (allerdings sehr wenigen) Körpern, in denen sie vorkommt, immer an einen Benzolkern gebunden ist lässt sich die Annahme eines dritten Benzolkernes auch unter Zugrundelegung der Prismenformel vertheidigen. Entwickelt man unter dieser Annahme, sowie unter der Voraussetzung, dass die Condensation der Benzolkerne in ähnlicher Weise wie bei einer der beiden als zulässig erkannten Naphtalinformeln vor sich geht, alle denkbaren Formeln des Phenanthrens, so genügen nur sehr wenige zur Erklärung der Thatsachen. Ein näheres Eingehen auf diese Formeln und ihre Herleitung ist wohl überflüssig, so lange über die Zahl der möglichen Isomerien und andere Verhältnisse, welche dazu dienen könnten, die richtige Formel zu charakterisiren, nichts bekannt ist; ich führe nur beispielshalber eine an, welche sich durch ihre Symmetrie auszeichnet. Sie wird durch Fig. 18 dargestellt und entspricht der Naphtalinformel Fig. 14. Die Bindungen der beiden Benzolkerne, welche bei der Diphenylbildung erhalten bleiben, sind durch ausgezogene, beziehungsweise gestrichelte Linien bezeichnet, die des dritten Kernes durch

Fig. 18.



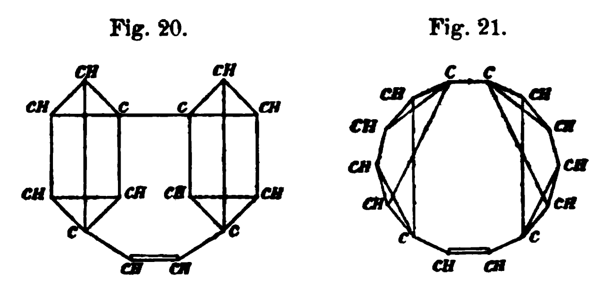
punktirte. Die räumliche Anordnung der zum dritten Kerne gehörigen Kohlenstoffe *(B, D, M, N, C, A)* bildet nur eine andere Schreibweise für die Fig. 5, also für einen Benzolkern, in dem zwei Bindungen aufgelöst sind. Durch das Zeichen — . — . —.— sind zwei Bindungen bezeichnet, welche keinem Benzolkern angehören, sondern bei der Condensirung neu eintreten, entsprechend den Bindungen 1—5 und 4—8 in der Naphtalinformel Fig. 14. Die Bildung des Phenanthrens aus Stilben wird durch Fig. 19 dargestellt, wobei die gestrichelten Linien die bei der Reaction wegfallenden, die punktirten die neu eintretenden Bindungen bedeuten.

Fig. 19.



Nimmt man im Phenanthren nur zwei Benzolkerne und die Gruppe —CH=CH— des Stilbens an, so ist die Formel durch Fig. 20 auszudrücken, wofür auch die Schreibweise der Fig. 21 gebraucht werden kann.

Fig. 20. Fig. 21.



Die Frage, ob im Phenanthren zwei oder drei Benzolkerne anzunehmen sind, lässt sich durch synthetische Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit drei condensirten Kernen entscheiden. Je nachdem dann Phenanthren oder andere Kohlenwasserstoffe erhalten werden, ist Fig. 18 oder 21 anzunehmen. Zur Durchführung einer solchen Synthese können vielleicht die noch nicht dargestellten Naphtylbutylene dienen. Wenn es gelingt, mit diesen dieselbe Reaction durchzuführen, welche aus Phenylbutylen Naphtalin liefert, so ist das Ziel erreicht.

III. Formel des Anthracens.

Die Formel des Anthracens (Fig. 22) erleidet durch Einführung der Prismenformel selbst der Form nach keine wesentliche Änderung. Sie kann auch in der Gestalt der Fig. 23 geschrieben werden.

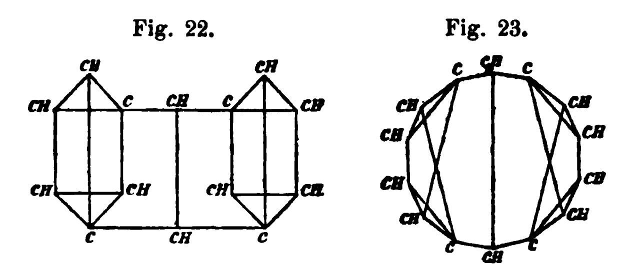


Fig. 22. Fig. 23.

Beim Chrysen mangelt es noch an Anhaltspunkten für die Entscheidung der Frage, an welchen Stellen im Naphtalinrest die Phenyl- und die C_2H_2-Gruppe eintreten. Es ist daher die Aufstellung einer aufgelösten graphischen Formel ebenso wenig thunlich, wie für die noch wenig untersuchten Kohlenwasserstoffe Idryl, Pyren, Picen etc.

XXVII. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1880.

In Verhinderung des Vicepräsidenten übernimmt Herr Dr. Fitzinger den Vorsitz.

Das c. M. Herr Prof. H. Leitgeb in Graz übersendet von seinen „Untersuchungen über die Lebermoose" das VI. (Schluss-) Heft, welches die „Marchantieen" behandelt.

Herr Enea Lanfranconi, Ingenieur in Pressburg, übermittelt ein Exemplar seines gedruckten Manuscriptes: „Die Wasserstrassen Mittel-Europa's und die Wichtigkeit der Regulirung des Donaustromes, mit besonderer Berücksichtigung der Strecke zwischen Theben und Gönyö."

Das c. M. Herr Prof. S. Stricker übersendet eine Mittheilung aus dem Institute für experimentelle Pathologie der Wiener Universität von Herrn Stud. med. Carl Koller: „Über die Bildung der Keimblätter im Hühnerei."

Herr H. Hosbein, k. k. Oberlieutenant i. P. in Czernowitz übersendet eine Mittheilung über einige arithmetische Operationen.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit: „Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren."

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Académie impériale des sciences de St. Pétersbourg: Bulletin. Tome XXVI. No. 3 et dernier. St. Pétersbourg, 1880; 4°.

Academy, the Wisconsin of sciences, arts and letters: Transactions. Vol. IV. 1876—77. Madison, 1878; 8°.

Academie, kongl. vetenscaps: Öfversigt af Förhandlingar. 37. Årg. Nris 1—4. Stockholm, 1880; 8°.

Bartoli Adolfo D.: Relazione fra la coesione specifica, la densità e il calorico specifico di una classe di liquidi. Pisa, 1879; 8°. — Su le polarità galvaniche e su la decomposizione dell'acqua con una pila di forza ellettromotrice inferiore

a quella di un elemento Daniell. Pisa, 1879; 8°. — Dimostrazione elementare di un teorema relativo alla teoria del raggiamento dato a prof. R. Clausius. Pisa, 1880; 8°. — Una nuova esperienza sulla elettrolisi con deboli elettromotori. Sassari, 1879; 8°. — Apparecchio per la determinazione dell' equivalente meccanico de calore. Pisa, 1880; 8°. — Le leggi delle polarità galvaniche. Pisa, 1880; 8°.

Biblioteca matematica italiana per P. Riccardi. Fascicolo III° e IV° (ultimo). Modena, 1880; 4°.

Commission géodésique fédérale: Nivellement de la Suisse. VII° livraison. Genève, Bale, Lyon, 1880; gr. 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome XCI, Nos. 21 und 22. Paris, 1880; 4°.

Cordella, André: Le Laurium. Marseille, 1871; 8°.

Falson, A. und E. Chantre: Monographie géologique des anciens glaciers et du terrain erratique de la partie moyenne du bassin du Rhone. Atlas. Lyon, 1875; 4°.

Göttingen, königliche Sternwarte: Veröffentlichungen. Göttingen, 1878; 8°. — Ueber die Kometenerscheinungen von 371 v. Chr., 1668, 1843 I und 1880 I von W. Klinkerfues. Göttingen, 1880; 8°.

Hermite, M. Charles: Sur l'intégrale $\int_0^1 \frac{z^{a-1}-z^{-a}}{1-z}\, dz$. Turin, 1878; 8°.

Lanfranconi Enea: Über die Wasserstrassen Mittel-Europas und die Wichtigkeit der Regulirung des Donaustromes, mit besonderer Berücksichtigung der Strecke zwischen Theben und Gönyö. Pressburg, 1880; Text und Atlas fol.

Leitgeb, Hubert D.: Untersuchungen über die Lebermoose. VI (Schlussheft). Die Marchantieen und allgemeine Bemerkungen über Lebermoose; mit 11 Tafeln. Graz, 1881; gr. 8°.

Löwen (Louvain) Universität: Akademische Publicationen 1878—79; 39 Stücke. 4° und 8°.

— — Annuaire 1879. Louvain; 12°.

Nature. Vol. XXIII, No. 579. London, 1880; 8°.

Nuovo Cimento, il. 3ª serie, Tomo VIII. Settembre e Ottobre. 1880. Pisa; 8°.

Observatory, the: A monthly review of astronomy. No. 44. 1880. December 1. London; 8°.

Pittei, C. D.: Rapports présentés au deuxième congrès météorologique international de Rome. Florence, 1879; 8°.

Repertorium für Experimental-Physik, für physikalische Technik etc. von Dr. Ph. Carl. XVII. Band, 1. Heft. München 1881; 8°.

Scuola R.: Annali; delle serie Vol. IV. Scienze fisiche e matematiche. Vol. II. Pisa; 1879; 8°.

Società, J. R. agraria di Gorizia: Atti e memorie. Anno XIX. Nuova serie. Nrs. 7—9. Luglio-Settembre 1880. Gorizia; 8°.

— degli spettroscopisti italiani: Memorie. Dispensa I^a—VIII^a. Gennaio 1880. — Agosto 1880. Roma; gr. 4°.

Société helvétique des sciences naturelles réunie à Saint-Gall: LVIIe session les 10, 11 et 12 Août 1879; 8°.

Verein, elektrotechnischer: Elektrotechnische Zeitschrift. I. Jahrgang 1880, Heft XI. November. Berlin; 4°.

— Lotos: Lotos Jahrbuch für Naturwissenschaft. N. F. I. Band. Der ganzen Reihe XXIX. Band. Prag, 1880; 8°.

Wiener Medizinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang. Nr. 49. Wien, 1880; 4°.

Über Verbindungen von Chlorcalcium mit fetten Säuren.

Von **Adolf Lieben.**

In einer gemeinsam mit Herrn Dr. G. Janecek ausgeführten Arbeit über normalen Hexylalkohol und Önanthylsäure haben wir die gelegentliche Beobachtung gemacht, dass Capronaldehyd beim Aufbewahren eine Veränderung erleidet, wodurch er einen höheren Siedepunkt annimmt und die Eigenschaft erlangt, mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung zu liefern. Bei näherer Prüfung überzeugten wir uns, dass die Verbindung neben Chlorcalcium Capronsäure enthält, die offenbar durch Oxydation aus Capronaldehyd entstanden ist, und fanden nun weiter, dass ebenso wie Capronsäure, auch Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure im Stande sind, krystallinische Verbindungen mit Chlorcalcium einzugehen, dass es sich also hier allem Anschein nach, um eine bisher unbemerkte allgemeine Eigenschaft der fetten Säuren handelt.[1]

Der Gegenstand schien interessant genug, um ihn weiter zu verfolgen, doch stellte sich bald heraus, dass die Reindarstellung und Analyse der erwähnten Verbindungen erhebliche Schwierigkeiten bietet, so dass eine Anzahl dahin gerichteter Versuche, die ich theils allein, theils noch in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Janecek ausführte, nicht zum Ziele führten. Nachdem inzwischen Dr. Janecek, mit dem ich die Arbeit gemeinsam unternehmen wollte, vor drei Jahren mein Laboratorium verlassen hat, war ich bemüssigt, die Untersuchung allein durchzuführen und will nun, ehe ich zur Darlegung der erhaltenen Resultate schreite, einige Eigenschaften der zu beschreibenden Verbindungen vorher besprechen und auf die Bedingungen aufmerksam machen, von deren Einhaltung die Richtigkeit der Resultate bei der

[1] Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch., (II), LXXV. Bd., p. 345, auch Liebig's Annalen, 187, p. 132.

Darstellung und Analyse abhängt. Dabei will ich mich vornehmlich auf das Verhalten der Buttersäure zum Chlorcalcium beschränken, das ich eingehend untersucht habe.

1. Die Verbindungen, um die es sich hier handelt, sind schön krystallisirt und können unter Umständen in ziemlich grossen Krystallen erhalten werden, dabei sind sie jedoch ausnehmend hygroskopisch und zerfliessen fast augenblicklich, sobald sie mit der Atmosphäre in Berührung kommen. Selbstverständlich müssen daher alle Manipulationen in Gegenwart gewöhnlicher Luft möglichst vermieden werden und ist es nicht zulässig in der sonst üblichen Weise die Krystalle zwischen Filterpapier auszupressen, um sie von anhängender Mutterlauge zu befreien; denn dabei wird Wasser aus der Atmosphäre aufgenommen, die Verbindung mehr oder minder zerlegt, und frei gewordene Säure an das Papier abgegeben.

2. Auf Beseitigung der den Krystallen anhängenden, oft ziemlich dickflüssigen, Mutterlauge muss möglichst Bedacht genommen werden, da die Mutterlauge in vielen Fällen eine ganz andere Zusammensetzung hat, als die ausgefallenen Krystalle. Es ist daher nothwendig, die Krystalle auf geeignete Art zu waschen, und zwar lässt sich hiefür zweckmässigerweise nur die Säure verwenden, die selbst einen Bestandtheil der Krystalle bildet, also Buttersäure zum Waschen der Buttersäure-, Capronsäure zum Waschen der Capronsäure-Verbindung u. s. w. Durch andere Lösungsmittel wird Zersetzung der Krystalle herbeigeführt. Übrigens muss auch beim Waschen mit der zugehörigen Säure darauf geachtet werden, dass dieselbe vollkommen trocken ist, und ferner, dass eine genügende Auswaschung durch möglichst wenig Säure erreicht wird, denn die Krystalle sind in der Säure ziemlich löslich.

3. Die gewaschenen Krystalle können von anhängender Säure und Mutterlauge weder durch Erhitzen (wodurch Zersetzung eintritt), noch auch durch längeres Stehen bei gewöhnlicher Temperatur über Kalk oder einem Gemisch von Kalk und Chlorcalcium befreit werden, denn es verdunstet im letzterem Falle nicht nur die mechanisch-adhärirende, sondern auch (wenigstens theilweise) die der Verbindung angehörende Säure, sowie das eventuell der Verbindung angehörende Krystallwasser. Einen Zeitpunkt,

in welchem die anhängende Säure abgedunstet, die krystallinische Verbindung aber noch intact geblieben ist, gibt es nicht.

Da anderseits ein Auspressen der Krystalle zwischen Filterpapier aus den sub 1 angegebenen Gründen nicht wohl thunlich ist, so habe ich mich zum Absaugen der mittelst Säure gewaschenen Krystalle poröser Thonplatten bedient, die über Schwefelsäure unter einer wohlschliessenden Glocke lagen und schon vor Aufnahme der Krystalle getrocknet worden waren. Nach etwa zweitägigem Liegen auf der Thonplatte wurden die vollständig trockenen Krystalle möglichst rasch in eine Flasche mit gutschliessendem Glasstöpsel übertragen, die dann geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde. Bei der Operation des Übertragens in die Flasche, wie rasch man sie auch ausführen mag, lässt sich freilich die Berührung mit der Atmosphäre und daher das Anziehen von etwas Feuchtigkeit nicht ganz vermeiden. Der dadurch entstehende Fehler ist jedoch gering, besonders wenn man mit einigermassen erheblichen Mengen Substanz arbeitet, auf die sich die angezogene Feuchtigkeit vertheilt.

Die vorstehend sub 1, 2, 3 besprochenen Vorsichtsmassregeln beziehen sich auf die Behandlung der bereits als rein vorausgesetzten Verbindung, um dieselbe von der Mutterlauge zu trennen und in den Zustand zu bringen, der für Vornahme der Analyse erforderlich ist. Es wird jedoch gut sein, auch über die Darstellung solcher Verbindungen einige Bemerkungen vorauszuschicken.

Wenn man eine Stange frisch geschmolzenen Chlorcalciums in eine fette Säure taucht, so erscheinen nach einiger Zeit Kryställchen, theils an der Stange, theils an der Oberfläche der Flüssigkeit, die allmälig eine dickliche Consistenz annimmt. Manchmal hüllt sich auch die Stange in weisse Krusten, die sich leicht abbröckeln. Trägt man gepulvertes Chlorcalcium in eine fette Säure ein, so zeigt sich eine sehr merkliche Wärmeentwicklung, das Pulver backt zu einem Krystallkuchen zusammen, der beim Umschütteln und namentlich bei Digestion in gelinder Wärme zu einer voluminösen Masse zerfällt, die sich nur langsam als Schlamm zu Boden setzt, während ein Theil davon in der überschüssigen Säure sich löst, und ihr eine dickliche Consistenz ertheilt.

Die so durch unmittelbare Wechselwirkung von Chlorcalcium und Säure erhaltene Verbindung ist zur Analyse nicht geeignet, weil keine Garantie geboten ist, dass nicht unverändertes Chlorcalcium der Verbindung beigemischt ist.

Es liegt nahe, diese Schwierigkeit dadurch zu beseitigen, dass man die Löslichkeit der Verbindung in überschüssiger Säure benützt, um dann aus einer derartigen Lösung Krystalle von homogener Beschaffenheit zu gewinnen. Bekanntlich gibt es zwei Wege, um letzteres zu erreichen. Man kann den gelösten Körper durch Herstellung einer Temperatur, bei der er minder löslich ist, oder durch Verdunstung des Lösungsmittels zur Krystallisation bringen. Beide Wege habe ich betreten, beide führen scheinbar zum Ziel, — aber die schön krystallisirenden Producte, die dabei erhalten werden, sind nicht nur unter einander gänzlich verschieden, sondern, wie ich darthun werde, auch bestimmt verschieden von dem Körper, der in der Lösung enthalten ist.

Was zunächst die Krystalle anlangt, die sich ausscheiden, wenn eine in lauer Wärme hergestellte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure (um Zersetzung möglichst hintanzuhalten, wurde dabei die Temperatur von 40° als Maximum nie überschritten) einer niedrigen Temperatur durch längere Zeit ausgesetzt wird, so haben zahlreiche Versuche ergeben, dass dieselben stets Wasser enthalten, und zwar ist dies Wasser entweder als Verunreinigung in den angewandten Materialien enthalten gewesen, oder aber es ist in die mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehene Flasche in Zeit von Wochen oder Monaten allmälig aus der Atmosphäre hineindiffundirt. In der That, wenn man wasserfreies Chlorcalcium in vollkommen trockener Säure bei einer Temperatur von etwa 36° auflöst und die Lösung nicht nur in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt, sondern die Vorsicht gebraucht, diese Flasche in eine Chlorcalcium enthaltende Dose zu stellen, so scheiden sich bei der Abkühlung auf 0° und selbst bei mehrwöchentlichem Stehen, während diese niedrige Temperatur constant erhalten wird, gar keine Krystalle aus. Lässt man dagegen die geschlossene Flasche ausserhalb des Exsiccators an der Luft stehen, so bilden sich früher oder später, in der Regel nur äusserst langsam, (wahrscheinlich je nach dem schlechteren oder besseren Verschluss der Flasche) Krystalle in der Lösung, und

zwar oft schöne und ziemlich grosse Krystalle, die jedoch stets neben Chlorcalcium und Buttersäure auch Wasser enthalten. Die Frage, ob diese Krystalle eine bestimmte ternäre Verbindung darstellen, die Wasser als wesentlichen Bestandtheil enthält, oder ob sie als Gemenge von Chlorcalciumhydrat mit Chlorcalciumbuttersäureverbindung zu betrachten sind, wird später abgehandelt und dadurch der experimentelle Beweis für das Bestehen der wasserhaltigen ternären Verbindung erbracht werden. Hier sei nur hervorgehoben, dass, wie sich aus Vorstehendem ergibt, die Lösungen im höchsten Grade hygroskopisch sind, und ferner, dass es nicht gelingt, aus ihnen durch blosse Temperaturdifferenz Krystalle auszuscheiden, wofern für strengen Ausschluss von Feuchtigkeit gesorgt ist.

Der zweite Weg, um aus der Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure die gesuchte Verbindung in Krystallen abzuscheiden, führt dahin, das Lösungsmittel durch Verdunstung zu entfernen.

An Abdestilliren der Buttersäure ist natürlich hier nicht zu denken, denn in diesem Falle tritt Zerlegung des gelösten Chlorcalciums ein, und neben Buttersäure geht reichlich Chlorwasserstoff in das Destillat über. Dagegen durfte man erwarten, durch allmälige Verdunstung der Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur die darin gelöste Verbindung zu erhalten, vorausgesetzt, dass der Zutritt von Feuchtigkeit während der ganzen Operation sorgfältig verhütet wurde. In der That gewinnt man in dieser Weise Krystalle; dieselben zeigen jedoch eine ganz andere Zusammensetzung als diejenigen, die nach dem früher beschriebenen Verfahren erhalten werden. Sie sind wasserfrei und enthalten ausser Chlorcalcium und Buttersäure auch noch Calciumbutyrat, das einen wesentlichen Bestandtheil der Verbindung bildet. Dieses Calciumbutyrat kommt nicht etwa von den kleinen Mengen Kalk her, die das Chlorcalcium als Verunreinigung zu enthalten pflegt, sondern stammt, wie Versuche gezeigt haben, von einer Zerlegung das Chlorcalciums her, die schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, aber nur dann von Bedeutung ist, wenn in dem abgeschlossenen Raum, in welchem die Buttersäurelösung des Chlorcalciums aufgestellt ist, ein absorbirendes Agens zugegen ist, das den Chlorwasserstoff in dem Maasse, als er neben Calciumbutyrat entsteht, aufzunehmen vermag. Im anderen Falle, d. h.

wenn eine Chlorcalciumbuttersäurelösung in geschlossener Flasche aufbewahrt wird, tritt keine irgend erhebliche Zerlegung des Chlorcalciums ein, oder wenigstens liegen mir keine Versuche vor, welche eine derartige Annahme nöthig machen. Ich halte es übrigens für wahrscheinlich, dass in Bezug auf die zerlegende Wirkung, welche fette Säuren auf Chlorcalcium äussern, Unterschiede bestehen, so zwar, dass Ameisensäure und Essigsäure am kräftigsten zerlegend wirken, während die höheren Säuren in dem Maasse, als man in der homologen Reihe emporsteigt, eine immer schwächere Wirkung zeigen.

Nachdem nun die vorstehend beschriebenen Verfahrungsweisen zur Entdeckung von Verbindungen geführt haben, die in dem einen Fall Wasser, im anderen Calciumbutyrat neben Chlorcalcium und Buttersäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten, so versuchte ich noch auf einem dritten Wege zur Darstellung einer bloss aus Chlorcalcium und Buttersäure zusammengesetzten Verbindung zu gelangen, da ich an der Existenz derartiger Verbindungen nicht zweifeln konnte. Ich ging zu diesem Zwecke von der wasserhaltigen Verbindung aus und suchte ihr das Wasser zu entziehen. An Trocknung durch Erhitzen konnte natürlich bei der grossen Zersetzlichkeit aller dieser Verbindungen nicht gedacht werden. Aber auch eine allmälige Entwässerung bei gewöhnlicher Temperatur durch lange Aufbewahrung in einem durch Kalk, festes Kali oder Chlorcalcium trocken erhaltenen Raum schien nur geringe Aussicht auf Erfolg zu bieten, da schon sub 3. erwähnt worden ist, dass unter solchen Umständen auch Buttersäure, die der Verbindung angehört, langsam entweicht. Am sichersten konnte man hoffen, das Ziel zu erreichen, wenn man die wasserhaltige Verbindung über concentrirter Schwefelsäure ausgebreitet unter einer Glocke bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen liess und durch von Zeit zu Zeit vorgenommene Analysen den eventuell eintretenden Änderungen der Zusammensetzung folgte. In der That ist es mir in dieser Weise gelungen, eine wasserfreie und unter den Umständen des Versuches stabile Verbindung von Chlorcalcium und Buttersäure darzustellen. Doch machte ich zugleich die überraschende Beobachtung, dass die unter der Glocke aufgestellte Schwefelsäure keineswegs eine bloss trocknende Wirkung auf die ihr darge-

botene Substanz ausübte. Nicht nur Wasser, sondern auch Buttersäure entweicht aus der verwitternden Verbindung und der Buttersäuredampf wird von der concentrirten Schwefelsäure mit kaum geringerer Begierde aufgenommen als Wasser.

Die Menge Buttersäure, welche Schwefelsäure in dieser Weise zu absorbiren vermag, ist eine sehr bedeutende, und die Begierde der Schwefelsäure, sie aufzunehmen, ist so gross, dass, wenn man eine buttersaure Lösung von Chlorcalcium unter einer Glocke über Schwefelsäure und Kalk der Verdunstung überlässt, die Schwefelsäure ebensoviel Buttersäure aufnimmt als der Kalk. Die Lösung der Buttersäure in Schwefelsäure ist geruchlos.

Ich halte es darnach für sehr wahrscheinlich, dass die Buttersäure sich mit der Schwefelsäure, etwa in ähnlicher Weise wie mit Chlorcalcium, zu verbinden vermag, doch habe ich mich mit der Darstellung und Isolirung dieser Verbindungen bisher nicht beschäftigt. Nur soviel sei hier erwähnt, dass vollkommen trockene Buttersäure und ganz concentrirte Schwefelsäure sich unter Erwärmung mischen und eine farblose dickliche Flüssigkeit liefern, die den charakteristischen Buttersäuregeruch, den man von einem Gemenge erwarten darf, nicht zeigt. Durch Destillation wird das Product unter Schwärzung zersetzt.

Die im Vorstehenden zu einer Einleitung zusammengefassten allgemeinen Bemerkungen über Darstellung und Eigenschaften der durch Wechselwirkung von fetten Säuren, insbesondere von Buttersäure, mit Chlorcalcium entstehenden Verbindungen entheben mich der Mühe über die zahlreichen einzelnen Versuche oder Versuchsreihen zu berichten, die ich, bevor ich zu dieser Kenntniss gelangt war, ausgeführt habe und die, eben weil sie sich auf gemengte, oder theilweise zersetzte Producte bezogen, meist widerspruchsvolle Resultate ergaben. Es genügt, zu bemerken, dass mit Hilfe der später gewonnenen Erfahrung die Widersprüche sich erklären liessen.

Die zu den folgenden Versuchen verwendete Buttersäure war mit Sorgfalt gereinigt und wurde mit Hilfe von Phosphorpentoxyd vollständig von Feuchtigkeit befreit.

Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure und Wasser.

Es wurde in der Einleitung erwähnt, dass eine in lauer Wärme hergestellte gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, wenn dieselbe vom ungelösten Rückstand abgegossen und in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche (die nicht im Exsiccator steht) aufbewahrt wird, allmälig Krystalle abscheidet. Eine auf derartige Krystalle bezügliche Untersuchung mag hier eine Stelle finden, um dann die Betrachtung weiterer und entscheidender Versuche daran anzuschliessen.

Eine Flasche mit Chlorcalciumbuttersäurelösung, die durch mehr als anderthalb Jahre verschlossen aufbewahrt worden war, hatte sehr reichlich Krystalle ausgeschieden, die übrigens ein ungleichartiges Aussehen zeigten. Am Grunde waren undeutliche compacte Krystalle abgelagert und darüber lange Krystallnadeln, während an der Oberfläche sich eine dicke Kruste befand, die theils lange Krystallnadeln, theils wohlausgebildete, glänzende, prismatische Krystalle in die darunter befindliche Flüssigkeit hineinragen liess. Da an eine mechanische Trennung der Krystalle von verschiedenem Aussehen (namentlich bei der äusserst hygroskopischen Beschaffenheit der Krystalle wie der Mutterlauge) nicht zu denken war, so wurde ohne Rücksicht darauf der ganze Inhalt der Flasche in ein Absaugegefäss, etwa von der Form eines Vorstosses, übertragen. Dasselbe hatte oben eine verengte Mündung, in welche sogleich nach dem Eingiessen der Lösung sammt den darin suspendirten Krystallen ein mit Chlorcalciumrohr versehener Kork eingepasst wurde. Nach unten war das Gefäss stark konisch verengt und ging in ein an der engsten Stelle des Conus angeschmolzenes Glasrohr über, das mit einem gut schliessenden Glashahn versehen war.

Etwas über der engsten Stelle des Conus war ein Glasscheibchen eingelegt, das bestimmt war die Krystalle zu tragen und sie in dem Absaugegefäss zurückzuhalten. Dieses selbst war mit seinem Glasrohr unterhalb des Hahnes in einen doppelt durchbohrten Stopfen eingesetzt, der eine Flasche verschloss und mittelst seiner zweiten Bohrung mit einem U-rohr, das mit Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthielt, und weiterhin mit einer Wasserluftpumpe

communicirte. Mit Hilfe der Pumpe wurde nun die Mutterlauge von den Krystallen abgesaugt, noch durch eine weitere halbe Stunde Luft durchgesaugt, der Hahn geschlossen, trockne Buttersäure zum Waschen der Krystalle aufgegossen und durch ganz kurzes Öffnen des Hahns in die Krystallmasse hineingezogen, darauf eine Stunde bei geschlossenem Hahn stehen lassen. Dann wurde die Waschbuttersäure wieder ganz ebenso wie oben die Mutterlauge mit Hilfe der Pumpe abgesaugt, und dieselbe Operation des Waschens mit trockener Buttersäure noch zwei weitere Male in gleicher Weise wiederholt. Natürlich wird durch das in dieser Weise ausgeführte Waschen mit Buttersäure nicht allein die Mutterlauge verdrängt, sondern auch ein Theil der Krystalle aufgelöst. Wenn man jedoch jedesmal nur soviel Buttersäure zum Waschen aufgiesst, als nöthig ist, um die Krystalle ganz zu durchtränken, so dass sie eben noch von einer dünnen Schicht Säure bedeckt bleiben, und wenn man, wie ich es hier und in den folgenden Versuchen meist gethan habe, bei einer Temperatur von 0° oder wenigen Graden über 0° arbeitet, so ist der Verlust nicht sehr bedeutend. (Die niedrige Temperatur bietet auch noch den weiteren Vortheil, dass die Luft wenig Feuchtigkeit enthält und die momentanen Berührungen der Lösung oder der Krystalle mit der Atmosphäre daher weniger Schaden bringen.) Übrigens ist es auch schon aus dem sub 3. angegebenen Grunde sehr empfehlenswerth mit einigermassen erheblichen Mengen (z. B. 5—20 Gr. Krystalle) zu arbeiten.

Die gewaschenen Krystalle wurden dann rasch aus dem Absaugegefäss auf eine schon vorher ausgetrocknete poröse Thonplatte, die über Schwefelsäure unter einer Glocke lag, herausgeschüttelt, darauf ausgebreitet und so zwei Tage liegen lassen, dann schnell mittelst eines Glanzpapiers, auf das sie von der Thonplatte (an der sie gar nicht adhäriren) gegossen wurden, in eine Pulverflasche übertragen, die geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde.

1·1227 Gr. dieser Krystalle wurden in Wasser gelöst und ergaben bei einer mittelst titrirter Ammoniakflüssigkeit unter Anwendung von Lakmuspapier[1] als Indicator vorgenommenen

[1] Lakmustinctur oder Rosolsäure haben sich für diese Bestimmungen als minder geeignet erwiesen.

Bestimmung der freien Säure einen Buttersäuregehalt von 0·5063 Gr. Sie lieferten ferner bei Ausfällung mit Silbernitrat und Salpetersäure 1·0655 Gr. AgCl und endlich nach Beseitigung des Silbers und Ausfällung des Calciums als Oxalat 0·215 Gr. CaO. Daraus berechnet man, unter der Voraussetzung, dass das Chlor vollständig an Calcium gebunden sei, einen vorhandenen Calciumüberschuss von 0·45%, der kaum in irgend einer anderen Form ausser als Calciumbutyrat (2·41%) in der Verbindung enthalten sein kann. Demnach ergibt sich für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Freie Buttersäure (durch Titriren bestimmt)	45·10
Chlorcalcium (aus dem Chlor berechnet)	36·71
Calciumbutyrat (aus dem Calciumüberschuss berechnet)	2·41
Wasser (durch Differenz bestimmt)	15·78
	100·00

Hierzu ist zu bemerken, dass die Bestimmung des Calciumbutyrates, insofern sie selbst von kleinen Fehlern sehr stark beeinflusst wird, ferner die Bestimmung des Wassers durch blosse Differenz nicht als sehr genau betrachtet werden können.[1]

Aus der gefundenen Zusammensetzung leitet sich das moleculare Verhältniss ab:

$$CaCl_2 + 1 \cdot 55 C_4H_8O_2 + 2 \cdot 65 H_2O + 0 \cdot 034 Ca(C_4H_7O_2)_2.$$

Offenbar ist der buttersaure Kalk hier nur als Verunreinigung und nicht als wesentlicher Bestandtheil der Verbindung zu betrachten. Ein sicherer Schluss auf die Zusammensetzung der Verbindung lässt sich jedoch nicht ziehen, weil, nach der Art, wie die Krystalle entstanden sind, keine Bürgschaft für ihre einheitliche Natur gegeben ist.

Es könnte z. B. ein Gemenge vorliegen, das neben einer wasserfreien Chlorcalciumbuttersäureverbindung auch eine wasserhaltige oder vielleicht Chlorcalciumhydrat enthält.

---

[1] Im Laufe der Arbeit wurden wiederholt Analysen, die in ähnlicher Weise wie oben ausgeführt worden waren, mit Hilfe der Elementaranalyse controlirt und dabei ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten. Namentlich wurde dadurch mit Sicherheit festgestellt, dass die oben als Wasser in Rechnung gebrachte Differenz wirklich von nichts Anderem als von Wasser herrührt.

Um darüber ins Klare zu kommen und nachdem ich, wie in der Einleitung erwähnt, festgestellt hatte, dass bei strengem Ausschluss von Feuchtigkeit durch blosse Temperaturdifferenz aus der Chlorcalciumbuttersäurelösung gar keine Krystalle sich bilden, dass also Wasser für die Abscheidung der Krystalle wesentlich ist, schien mir der beste Weg der zu sein, einer wasserfreien Lösung kleine, doch wechselnde Mengen Wasser zuzusetzen, wobei eine gleichmässige Mischung leicht erreicht werden konnte, und nun zu beobachten, ob Krystalle von constanter oder von entsprechend wechselnder Zusammensetzung erhalten werden. Vorversuche gaben folgendes Resultat.

Setzt man einer gesättigten Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure wenig Wasser zu, so fällt ein voluminöser weisser, fast wie Gerinnsel aussehender Niederschlag heraus, der jedoch bei längerem Stehen eine deutlich krystallinische Beschaffenheit annimmt. Lässt man allmälig noch mehr Wasser eintropfen, so vermehrt sich der Niederschlag in der Weise, dass die ganze Flüssigkeit zu einem steifen Brei zu erstarren scheint, bis endlich bei Überschreitung dieser Grenze durch weiteren Wasserzusatz die Menge des Niederschlags wieder rasch abnimmt, während zugleich sein Aussehen sich auffällig ändert. Statt eines voluminösen weissen Niederschlags, der die Flüssigkeit ganz zu erfüllen scheint und sich kaum absetzt, erhält man nun einen grobkrystallinischen Niederschlag, der sogleich zu Boden fällt. Häufig, namentlich wenn die Temperatur keine niedrige ist, beobachtet man neben den Krystallen auch die Ausscheidung schwerer Öltröpfchen, die, wenn die Flasche in Eis gekühlt wird, zu Krystallen erstarren. Bei einem selbst nur geringen Wasserzusatz, der darüber hinaus noch gemacht wird, verschwindet der Niederschlag vollständig und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, deren untere aus wässeriger Chlorcalciumlösung (wenig Buttersäure enthaltend), die obere aus Buttersäure (mit etwas darin gelöstem Wasser und Chlorcalcium) besteht.

Da sämmtliche, durch Wasser ausgefällte Niederschläge Wasser enthalten, so darf man aus diesen Versuchen schliessen, dass die wasserhaltigen Verbindungen in Buttersäure bei weitem schwerer löslich sind als die wasserfreie.

Es wurden nun je 70 CC. einer gesättigten dicklichen Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure in Versuch I mit 1 CC., in Versuch II mit 2 CC., in III mit 3 CC. Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt. In allen drei Flaschen entstanden voluminöse weisse Niederschläge, von denen der in I der relativ schwächste, der in III der stärkste war. Der noch übrige Rest derselben Lösung, etwa 20—30 CC. betragend, wurde mit 4 CC. Wasser versetzt (Versuch IV) und dadurch, indem hier sichtlich das Niederschlagsmaximum schon erheblich überschritten war, ein grobkrystallinischer, sich rasch absetzender Niederschlag erhalten.

Die Lösung, die zu diesen Versuchen verwendet wurde, war durch Eintragen von gepulvertem, frisch geschmolzenem Chlorcalcium in vollkommen trockene Buttersäure (mittelst Phosphorpentoxyd entwässert) und zehntägige unausgesetzte Digestion bei 34—39° unter zeitweisem Umschütteln bereitet worden. Zum Behufe der Digestion wurde die Flasche verschlossen in ein Chlorcalcium enthaltendes Pulverglas gestellt, das ganz von Sägespänen umgeben in einer Kiste auf einem Blech stand, unter dem ein ganz kleines Gasflämmchen angebracht war. Die so erhaltene klare Lösung wurde dann vorsichtig vom Ungelösten abgegossen und zunächst dazu benützt, um zu controliren, ob ohne Wasserzusatz durch andauernde Wirkung einer niedrigen Temperatur eine Krystallausscheidung hervorgerufen werden könne. Die sogleich verschlossene Flasche mit der klaren, noch warmen Lösung wurde zu diesem Zwecke in ein Chlorcalcium enthaltendes Pulverglas gestellt, das in ein grösseres ganz mit Eis gefülltes Blechgefäss derart eingesenkt wurde, dass es ganz von Eis umschlossen war. Das eisgefüllte Blechgefäss, das mit einem Wasserabfluss versehen war, stand selbst in einer mit Sägespänen gefüllten, mit Deckel versehenen Kiste. Nach einem Monat der Aufbewahrung in Eis waren nur Spuren von Krystallen in der Chlorcalciumbuttersäurelösung ausgeschieden. Eben diese Lösung wurde nun zu den obigen Versuchen I—IV benützt.

Die erhaltenen krystallinischen Niederschläge wurden in der schon beschriebenen Weise durch Absaugen mittelst Pumpe von Mutterlauge befreit, mit trockener Buttersäure gewaschen, auf trockene, poröse Thonplatten gebracht und endlich in Flaschen gefüllt, die stets geschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurden.

Die vom krystallinischen Niederschlag I abgesaugte Mutterlauge (ohne Waschbuttersäure) gab mit 2 CC. Wasser versetzt noch einen reichlichen Niederschlag, dessen Zusammensetzung mit der von I zu vergleichen, von einigem Interesse schien. Er wurde in gleicher Weise gewaschen und getrocknet, und soll als I *b* bezeichnet werden. Die von I *b* abgesaugte Mutterlauge mit, 1 CC. Wasserversetzt, gab bereits einen grobkrystallinischen, sich rasch absetzenden Niederschlag und bei weiterem Zusatz von 1 CC. Wasser zwei Flüssigkeitsschichten, indem die Krystalle verschwanden.

Die von II abgesaugte Mutterlauge gab mit 1 CC. Wasser noch einen ziemlich reichlichen Niederschlag nebst einzelnen Öltröpfchen, den ich als II *b* bezeichnen will, und endlich gab die von II *b* abgesaugte Mutterlauge auf Zusatz von 0·8 CC. Wasser einen geringen, erst theilweise öligen, doch bald zu grossen Krystallen erstarrenden Niederschlag II *c*.

Die von III abgesaugte Mutterlauge schied mit 1 CC. Wasser ein Öl aus, das beim Stehen in Eis sich in Krystalle verwandelte, und sonderte sich auf weiteren Zusatz von 1 CC. Wasser, unter Verschwinden der Krystalle, in zwei Schichten.

Endlich die Mutterlauge von IV (das durch verhältnissmässig viel reichlicheren Wasserzusatz ausgefällt worden war als die anderen drei Krystallniederschläge) lieferte schon mit wenigen Tropfen Wasser versetzt, zwei Schichten.

Die nachstehenden Analysen der durch Wasser erhaltenen Niederschläge wurden meist in folgender Weise ausgeführt. Von jeder zu analysirenden Substanz wurden zwei Partien in gut verkorkten Becherkolben ausgewogen, in Wasser gelöst und mit verdünnter Ammoniaklösung, unter Anwendung von Lakmuspapier, titrirt. Diese doppelte Titration hat nicht nur den Vortheil einer Controle, die um so erwünschter ist, als die Säurebestimmung an Genauigkeit hinter der Chlor- und Calciumbestimmung zurücksteht, sondern sie gewährt auch, wofern die Resultate innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, eine Bürgschaft für die Homogenität der untersuchten Substanz. In der einen Probe wurde dann die Chlorbestimmung mittelst einer Zehntelnormalsilberlösung und Kaliumchromat als Indicator, in der anderen die Bestimmung des Calciums durch Filtriren der neutralisirten

Flüssigkeit, Abdampfen mit Schwefelsäure und gelindes Glühen vorgenommen.

Folgende Resultate wurden erhalten:

I. 1·1769 Gr. Krystalle enthielten 0·6333 Gr. Buttersäure und lieferten 0·481 Gr. $CaSO_4$. — 1·0064 Gr. derselben Substanz enthielten 0·5416 Gr. Buttersäure und erforderten 60·5 CC. Zehntelnormalsilberlösung zur Ausfällung des Chlors.

II. 1·7747 Gr. Krystalle enthielten 0·9666 Gr. Buttersäure und lieferten 0·7077 Gr. $CaSO_4$. — 1·6203 Gr. derselben Substanz enthielten 0·8945 Gr. Buttersäure und erforderten 96·3 CC. Silberlösung,

III. 2·2236 Gr. Krystalle enthielten 1·242789 Gr. Buttersäure und lieferten 0·8912 Gr. $CaSO_4$. — 2·3319 Gr. enthielten 1·2899 Gr. Buttersäure und erforderten 136·1 CC. Silberlösung.

IV. 1·5147 Gr. Krystalle enthielten 0·569 Gr. Buttersäure und lieferten 0·811 Gr. $CaSO_4$. — 1·4085 Gr. enthielten 0·5321 Gr. Buttersäure und lieferten bei der darauf folgenden Chlorbestimmung 1·568 Gr. AgCl.

I*b*. 1·2595 Gr. Krystalle enthielten 0·69282 Gr. Buttersäure und lieferten 0·5156 Gr. $CaSO_4$. — 1·3551 Gr. enthielten 0·747578 Gr. Buttersäure und erforderten bei der Chlortitration 82 CC. Zehntelnormalsilberlösung.

II*b*. 1·1967 Gr. Krystalle enthielten 0·63687 Gr. Buttersäure und lieferten 0·4946 Gr. $CaSO_4$. — 1·3317 Gr. enthielten 0·709485 Gr. Buttersäure und erforderten 82·75 CC. Silberlösung.

II*c*. 0·9496 Gr. Krystalle enthielten 0·188085 Gr. Buttersäure und lieferten 1·0902 Gr. AgCl, ferner nach Beseitigung des überschüssigen Silbers und Ausfällung des Calciums als Oxalat 0·2136 Gr. CaO.

Daraus berechnet man die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	I	II	III	I*b*	II*b*
Buttersäure	53·82	54·83	55·60	55·09	53·25
Calciumchlorid .	33·36	32·77	32·39	33·58	34·12
Calciumbutyrat .	0·00	0·00	0·64	0·00	0·00
Wasser........	12.82	12·40	11·37	11·33	12·63
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

	IV	IIc
Buttersäure	37·67	19·81
Calciumchlorid .	43·06	44·40
Calciumbutyrat .	1·23	0·00
Wasser	18·04	35·79
	100·00	100·00

Für die Buttersäure wurde stets das Mittel aus den zwei ausgeführten Titrationen genommen. Chlor und Calcium wurden bei sämmtlichen Analysen in genau oder fast genau äquivalenten Mengen gefunden. Ein Überschuss von Calcium relativ zu Chlor (in III und IV) wurde als Calciumbutyrat in Rechnung gesetzt, doch betrug selbst der grösste Calciumüberschuss, der gefunden wurde (nämlich bei IV), nur 0·23% Ca (woraus man 1·23% Calciumbutyrat berechnet), fällt also so ziemlich in die Fehlergrenze. Jedenfalls ist das Calciumbutyrat, wenn überhaupt in der einen oder anderen Krystallpartie welches enthalten war, bloss als Verunreinigung anzusehen. Der Wassergehalt wurde nur aus der Differenz bestimmt.

Berechnet man aus der procentischen Zusammensetzung das moleculare Verhältniss, so hat man:

I.	$CaCl_2 + 2 \cdot 035 C_4H_8O_2 + 2 \cdot 37\ H_2O$
II.	$CaCl_2 + 2 \cdot 11\ C_4H_8O_2 + 2 \cdot 333 H_2O$
III.	$CaCl_2 + 2 \cdot 165 C_4H_8O_2 + 2 \cdot 165 H_2O$
I*b*.	$CaCl_2 + 2 \cdot 069 C_4H_8O_2 + 2 \cdot 081 H_2O$
II*b*.	$CaCl_2 + 1 \cdot 968 C_4H_8O_2 + 2.282 H_2O$
IV.	$CaCl_2 + 1 \cdot 103 C_4H_8O_2 + 2 \cdot 583 H_2O$
II*c*.	$CaCl_2 + 0 \cdot 563 C_4H_8O_2 + 4 \cdot 971 H_2O$

Ich glaube aus diesen Analysen den sicheren Schluss ziehen zu dürfen, dass die Krystallpartien I, II, III, I*b* und II*b* derselbe Körper sind, der eine constante Verbindung von der Formel

$$CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$$

darstellt. Die Abweichungen der Analysen unter einander und von der Formel erklären sich zur Genüge, wenn man die grossen Schwierigkeiten, Körper von solcher Zersetzlichkeit und von so äusserst hygroskopischen Eigenschaften rein darzustellen und zu analysiren in Erwägung zieht. Auf der anderen Seite kann man es nicht für Zufall halten, dass fünf krystallinische Niederschläge,

die theils aus derselben Lösung durch wechselnde Mengen Wasser (I, II und III), theils nach Ausfällen dieser Niederschläge aus den restirenden Mutterlaugen abgeschieden worden sind (I*b* und II*b*), sehr nahe dieselbe Zusammensetzung zeigen. Wenn es sich hier um blosse Gemenge handelte, so wäre eine solche Übereinstimmung kaum denkbar. In der That, wenn man mit dem Wasserzusatz zur Chlorcalciumbuttersäurelösung eine gewisse Grenze überschreitet, so fällt statt des reichlichen voluminösen Niederschlags, der die obige Zusammensetzung hat, ein viel geringerer, sich rasch absetzender, grobkrystallinischer Niederschlag heraus, der, wie die Analysen IV und II*c* zeigen, eine ganz andere Zusammensetzung besitzt. Ich halte die Niederschläge IV und II*c* für Gemenge der obigen Verbindung mit Chlorcalciumhydrat. Ob das unter solchen Umständen ausfallende Hydrat immer die Zusammensetzung der gewöhnlichen Krystalle $CaCl_2+6H_2O$ besitzt, oder unter Umständen auch weniger Wasser enthalten kann, mag dahingestellt bleiben. Die Krystalle II*c* lassen sich als ein Gemenge von 0·2815 $(CaCl_2+2C_4H_8O_2+2H_2O)$ und 0·7185 $(CaCl_2+6H_2O)$ betrachten. Die Krystalle IV enthalten etwas weniger Wasser, waren aber auf der Thonplatte über Schwefelsäure etwas länger als gewöhnlich (6 Tage) liegen geblieben und dabei mochte das beigemengte $CaCl_2+6H_2O$ etwas Wasser verloren haben. (In der That sahen die Krystalle etwas verwittert aus.) Die Verbindung $CaCl_2+2C_4H_8O_2+2H_2O$ erleidet beim Liegen über Schwefelsäure im Laufe einiger Tage keine erhebliche Veränderung.

Ich bin der Meinung, dass auch die früher analysirten Krystalle, welche sich bei anderthalbjähriger Aufbewahrung einer Chlorcalciumbuttersäurelösung in verschlossener Flasche (ohne Zweifel durch allmäliges Eindringen von Feuchtigkeit) gebildet hatten, als ein solches Gemenge der Verbindung $CaCl_2+2C_4H_8O_2+2H_2O$ mit etwas Chlorcalciumhydrat zu betrachten sind.

Nachdem ich durch die obigen Versuche den Beweis für die Existenz der Verbindung $CaCl_2+2C_4H_8O_2+2H_2O$ als erbracht ansehe, halte ich es nicht für nöthig, zu weiterer Bestätigung noch mehr Analysen, die ich von derartigen unter mannigfachen Umständen erhaltenen Krystallen ausgeführt habe, hier mitzutheilen.

Nur eine Beobachtung über die Bedingungen, unter denen diese Verbindung sich bilden kann, mag hier noch erwähnt werden, weil sie eine Ergänzung zur vorstehenden Darlegung liefert.

Wenn nämlich die durch Digestion von Chlorcalcium mit Buttersäure in lauer Wärme hergestellte Lösung eine kleine Menge Wasser enthält, so vermag sie (im Gegensatz zu dem, was man bei der völlig wasserfreien Lösung beobachtet) bei Abkühlung auf 0°, also durch Temperaturdifferenz langsam einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag abzuscheiden, für den ich gleichfalls die obige Zusammensetzung fand.

Ich habe endlich noch versucht, ob Buttersäure auf gewöhnliches krystallisirtes Chlorcalcium $CaCl_2 + 6H_2O$ eine Einwirkung zu üben vermag. In der That trat eine Veränderung des Aussehens ein, und als ich nach sechswöchentlichem Zusammenstehen von Chlorcalciumkrystallen mit der zehnfachen Menge Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur, dieselben analysirte, zeigte sich, dass sie etwas Wasser verloren und dagegen Buttersäure aufgenommen hatten. Die so erhaltenen Krystalle waren wohl ohne Zweifel ein Gemenge, und ich lasse es dahingestellt sein, ob es auf diesem Wege, etwa durch noch längere Digestion und Anwendung eines noch grösseren Überschusses von Buttersäure gelingt, zur reinen Verbindung $CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$ zu gelangen. Es ist übrigens nicht unmöglich, dass vielleicht auch bestimmte Verbindungen existiren, die in ihrer Zusammensetzung zwischen $CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$ und $CaCl_2 + 6H_2O$ stehen.

Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure und Calciumbutyrat.

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, dass die wasserfreie Verbindung von Chlorcalcium und Buttersäure, auf deren Bildung die Erscheinungen beim Zusammenbringen von Chlorcalcium und Buttersäure hinweisen, und die sich durch Abkühlen der in lauer Wärme gesättigten Lösung nicht gewinnen lässt auch durch Verdunstung derselben nicht erhalten werden kann. In letzterem Falle werden vielmehr Krystalle erhalten, die

durch einen bedeutenden Gehalt an Calciumbutyrat als eine besondere neue Verbindung charakterisirt sind. Aus meinen darauf bezüglichen Versuchen dürfte es genügen, die folgende Reihe herauszuheben.

Eine durch zwölftägige Digestion von Chlorcalcium mit trockener Buttersäure bei circa 36° in früher beschriebener Weise bereitete Lösung wurde vorsichtig von dem Bodensatz abgegossen in eine Glasschale, die unter eine Glocke über frisch ausgeglühten pulverförmigen Kalk (der nur Spuren von Chlor enthielt) und reine concentrirte Schwefelsäure hingestellt wurde.

Durch das Überleeren, respective durch die Berührung mit der Atmosphäre, war auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein dünnes Häutchen entstanden, das jedoch beim Stehen unter der Glocke rasch wieder verschwand. Ich glaube, dass dieses Häutchen, dessen Auftreten ich constant beobachtet habe, von der Entstehung einer Spur von wasserhaltiger Verbindung durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit herkommt und dass es verschwindet, indem es sich alsbald in der Flüssigkeit löst.

Die Glocke stand durch ein Chlorcalciumrohr mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung und wurde evacuirt, um die Verdunstung der Buttersäure bei gewöhnlicher Temperatur zu beschleunigen; dabei schien sich etwas Gas in kleinen Bläschen aus der Flüssigkeit zu entwickeln. Im Laufe der nächsten Tage traten zunächst am Rande der Schale oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, dann auf diesem selbst krystallinische Ausscheidungen mit nach unten in die Flüssigkeit hineinwachsenden Nadeln auf; auch auf dem Grund schieden sich grosse, schöne Krystallnadeln, doch nur in kleiner Menge ab. Nach sechs Tagen wurden rasch die über dem Flüssigkeitsniveau angesetzten Krystalle mittelst Spatel in die Flüssigkeit hineingeschoben und diese sammt allen darin suspendirten Krystallen in das früher beschriebene mit Glashahn versehene Absaugegefäss gebracht. Die Krystalle wurden in der schon angegebenen Weise abgesaugt, dreimal mit trockener Buttersäure gewaschen, dann auf einer porösen Thonplatte über Schwefelsäure durch zwei Tage liegen lassen, endlich in eine Glasflasche eingefüllt, die verschlossen im Exsiccator aufbewahrt wurde. (Fraction I.)

Die von Fraction I abgesaugte Mutterlauge (ohne die Waschbuttersäure) goss ich wieder in eine Schale und überliess sie unter der alten Glocke durch drei Tage weiterer Verdunstung im Vacuum. Es bildete sich eine krystallinische zusammenhängende Kruste auf der Oberfläche, während undeutliche Krystalle am Schalenrand oberhalb der Flüssigkeit und feine Krystallnadeln am Grund auftraten. Die Flüssigkeit sammt Krystallen wurde nun wieder in das Absaugegefäss übertragen und auf diese Weise eine Fraction II erhalten.

Die von Fraction II abgesaugte Mutterlauge (ohne die Waschbuttersäure) blieb in einer verschlossenen Glasflasche im Exsiccator längere Zeit stehen und schied dabei schöne, grosse Krystallnadeln ab, die ich als Fraction II*b* bezeichnen will. (Wegen ihrer kleinen Menge musste ich mich bei dieser Fraction mit einer minder vollständigen Waschung durch Buttersäure als sonst begnügen).

Die von Fraction II*b* abgegossene Mutterlauge wurde im Vacuum unter der alten Glocke weiter verdunstet und dadurch zunächst nur eine krystallinische Efflorescenz erhalten, die sich oberhalb des Flüssigkeitsspiegels am Schalenrand ausschied und über ihn wegzukriechen drohte. Obgleich ich nun gar nicht zweifle, dass diese Efflorescenz derselbe Körper ist, der hier in successiven Fractionen auskrystallisirte und dessen Analysen folgen, so schien mir doch die Analyse der Efflorescenz minder werthvoll als die von Krystallen im Schoose der Flüssigkeit zu sein, weil sie, vom Moment ihrer Ausscheidung an, im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure stehend, der Gefahr einer Zersetzung durch diese Einflüsse in unvermeidlicher Weise preisgegeben ist. Ich goss daher die klare Flüssigkeit in eine andere Schale ab, und setzte die Verdunstung fort. Diesmals schieden sich Krystalle theils als Efflorescenz über dem Niveau der Flüssigkeit, theils innerhalb der Flüssigkeit auf der Oberfläche und am Grund aus. Die Efflorescenz wurde beseitigt und die Lösung sammt den in ihr befindlichen Krystallen in das Absaugegefäss gebracht. Die abgesaugten und mit Buttersäure dreimal gewaschenen Krystalle stellen Fraction III dar.

Die davon abgesaugte Mutterlauge im Vacuum weiter verdunstet, schied wieder Krystalle, theils an der Oberfläche und im

Schoosse der Flüssigkeit, theils als Efflorescenz oberhalb der Flüssigkeit am Schalenrand aus. Die Efflorescenz wurde diesmal für sich untersucht, indem sie mit den in einen Kautschukhandschuh gesteckten Fingern losgelöst und in wenig trockene Buttersäure geworfen, dann in der gewöhnlichen Weise abgesaugt und gewaschen wurde. (Fraction IVα.) Anderseits wurden die im Schoosse der Flüssigkeit abgesetzten Krystalle abgesaugt und bildeten die Fraction IVβ.

Die Analysen der so successive auskrystallisirten Fractionen gaben folgendes Resultat:

I. 1·3735 Gr. Krystalle ergaben bei der Titration einen Gehalt von 0·7042945 Gr. Buttersäure und lieferten ferner 0·554 Gr. $CaSO_4$.
1·1434 Gr. derselben Substanz enthielten 0·588875 Gr. Buttersäure und erforderten zur Ausfällung des Chlors 34·1 CC. Zehntelnormalsilberlösung.

II. 0·5981 Gr. Krystalle enthielten 0·3052824 Gr. Buttersäure und lieferten 0·2382 $CaSO_4$.
0·9139 Gr. derselben Substanz enthielten 0·4730712 Gr. Buttersäure und erforderten 27·36 CC. Silberlösung.

II*b*. 0·6209 Gr. Krystalle enthielten 0·3192648 Gr. Buttersäure und lieferten 0·2471 Gr. $CaSO_4$.
0·653 Gr. derselben Substanz enthielten 0·3332472 Gr. Buttersäure und erforderten 20·1 CC. Silberlösung.

III. 0·7183 Gr. Krystalle enthielten 0·372864 Gr. Buttersäure und lieferten 0·2866 Gr. $CaSO_4$.
0·7758 Gr. derselben Substanz enthielten 0·3984984 Gr. Buttersäure und erforderten 23·2 CC. Silberlösung.

IVα. 0.8234 Gr. Krystalle enthielten 0·42665 Gr. Buttersäure und lieferten 0·321 Gr. $CaSO_4$.
0·6326 Gr. derselben Substanz enthielten 0·32545 Gr. Buttersäure und erforderten 18.78 CC. Silberlösung.

IVβ. 0·4903 Gr. Krystalle enthielten 0·2493528 Gr. Buttersäure und lieferten 0·1897 Gr. $CaSO_4$.
0·5859 Gr. derselben Substanz enthielten 0·2994564 Gr. Buttersäure und erforderten 19·6 CC. Silberlösung.

Daraus berechnet man die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	$CaCl_2+Ca(C_4H_7O_2)_2+4C_4H_8O_2$	I.	II.
Buttersäure	51·99	51.39	51.37
Calciumchlorid	16.40	16.55	16.62
Calciumbutyrat	31·61	31·57	30·60
Wasser u. Fehler	—	0.49	1.41
	100.00	100.00	100.00

	IIb	III	IVα	IVβ
Buttersäure	51·23	51·64	51.63	50.99
Calciumchlorid	17·08	16·60	16·48	18·57
Calciumbutyrat	29·69	30·79	29·57	25·09
Wasser und Fehler	2·00	0·97	2·32	5·35
	100·00	100·00	100·00	100·00

Wenn man von IVβ einstweilen absieht, so stimmen die andern fünf successive auskrystallisirten Fractionen in einer für Körper dieser Art genügenden Weise unter einander und mit der Formel

$$CaCl_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4\,C_4H_8O_2$$

überein, so dass der Schluss gerechtfertigt erscheint, sie seien unter einander identisch und es komme ihnen die angegebene Zusammensetzung zu. Wenn keine ternäre Verbindung vorläge, so hätte bei auskrystallisirenden Gemengen das Verhältniss der drei Körper, die sich darin finden, nicht so constant bleiben können.

Die Eigenschaft aus der Lösung, in der sie sich durch Verdunstung bildet, auszuwittern, so dass sie oft den Flüssigkeitsspiegel kaum berührt und an der Gefässwandung hinaufkriecht, ist für die neue Verbindung charakteristisch. Ja ich habe zuweilen beobachtet, dass, wenn zu einer verdunstenden Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure Feuchtigkeit Zutritt gefunden hat, so dass sich etwas von der Verbindung $CaCl_2 + 2\,C_4H_8O_2 + 2\,H_2O$ bilden konnte, eine annähernde Trennung der beiden Verbindungen sich von selbst vollzieht, indem die wasserhaltige sich am Grunde der Flüssigkeit, die andere (Calciumbutyrat enthaltende) vorzugsweise als Efflorescenz oberhalb des Flüssigkeitsspiegels ausscheidet. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die etwas abweichende

Zusammensetzung, welche für die Fraction IV β gefunden wurde, in dieser Weise nämlich durch Feuchtigkeit zu erklären ist, welche ihre Wirkung lediglich auf die im Schosse der Flüssigkeit ausfallenden Krystalle äussert. Ich habe in einigen anderen Fällen noch viel grössere Unterschiede der Zusammensetzung zwischen der Efflorescenz und den gleichzeitig in der Flüssigkeit abgeschiedenen Krystallen gefunden. Anderseits zeigen die obigen Analysen, dass die Verbindung $CaCl_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4C_4H_8O_2$ doch auch zuweilen im Schosse der Flüssigkeit zur Abscheidung kommen kann.

Das in sämmtlichen Krystallfractionen durch Differenz gefundene Wasser gehört (ausser etwa in IV β) nicht wesentlich der Verbindung an, sondern ist offenbar auf angezogene Feuchtigkeit, theilweise vielleicht auf eine durch blosse Analysenfehler bedingte Differenz zurückzuführen.

Das Aussehen der ternären Verbindung $CaCl_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4C_4H_8O_2$ kann ziemlich verschieden sein, indem sie sich, wenn sie innerhalb der Lösung krystallisirt, meist in schönen grossen Nadeln, wenn sie auswittert, in Form durchsichtiger krystallinischer Krusten, oder auch einer undeutlich krystallinischen milchweissen Efflorescenz präsentirt.

Was nun die Entstehung dieser Verbindung anbelangt, so zeigt schon die bedeutende Menge, in welcher sie in der beschriebenen Versuchsreihe erhalten wurde und der Umstand, dass sie in aufeinanderfolgenden Fractionen immer mit constanter Zusammensetzung herausfiel, dass ihr Calciumbutyrat nicht von den kleinen Mengen Kalk (nach meinen Analysen ungefähr 1 Procent) herstammen kann, der als Verunreinigung im geschmolzenen Chlorcalcium enthalten zu sein pflegt. Auch liegt durchaus keine Wahrscheinlichkeit für die Annahme vor, dass sie durch Zerlegung von Chlorcalcium bei der Auflösung dieses Körpers in Buttersäure entsteht und fertig gebildet neben freiem HCl in der Lösung enthalten ist. Mit einer solchen an sich schon sehr unwahrscheinlichen Annahme würde auch die Erfahrung in Widerspruch stehen, dass durch Wasserzusatz zu einer solchen Lösung ein reichlicher Niederschlag entsteht, der kein Calciumbutyrat enthält und dass auch in der von der wasserhaltigen Verbindung abgesaugten Flüssigkeit keine irgend erheblichen Mengen

von buttersaurem Kalk nachgewiesen werden können. Daraus folgt, dass die Verbindung erst beim Verdunsten entsteht und ungefähr nach Massgabe als sie sich bildet, in Krystallen herausfällt. Ich stelle mir den Vorgang so vor, dass beim Auflösen von Chlorcalcium in Buttersäure eine geringfügige Zersetzung eintritt, die, indem etwas HCl neben Calciumbutyrat in Lösung geht, alsbald ihr Ende erreicht. In diesem Zustand kann die Flüssigkeit in geschlossener Flasche beliebig lang unverändert aufbewahrt werden. Wird hingegen das ins Gleichgewicht gekommene Spiel der Anziehungen zwischen den gelösten Körpern gestört, indem beim Kochen der Lösung oder beim Verdunsten über Kalk bei gewöhnlicher Temperatur neben Buttersäure auch HCl weggeht, so hebt die Zersetzung des Chlorcalciums durch Buttersäure alsbald wieder an und schreitet fort, so lange die Verdunstung weiter geht, und daher der entstehende HCl entweicht. Dabei scheidet sich das entstandene Calciumbutyrat in Verbindung mit Chlorcalcium und Buttersäure als ternäre Verbindung aus. Wenn der letztere Körper, wie es den Anschein hat, in Buttersäure wenig löslich ist, so lässt sich weiter folgern, dass eine verdunstende Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, trotzdem ein chemischer Process beständig in ihr thätig ist, ihre Zusammensetzung gleichwohl nur wenig ändert, so dass zu keiner Zeit erhebliche Mengen von Calciumbutyrat sich in ihr finden.

Dass diese Vorstellung im Wesentlichen richtig ist, kann wohl aus den folgenden Versuchen geschlossen werden. Zunächst wurden die Schwefelsäure und der Kalk (der jetzt starke Chlorreaction zeigte), über welchen die zu den vorstehenden Versuchen verwendete Chlorcalciumbuttersäurelösung verdunstet war, vereinigt, und einerseits die Buttersäure, anderseits die Chlorwasserstoffsäure bestimmt, welche sie aufgenommen hatten. Es zeigte sich, dass die Chlorwasserstoffsäure zwar an Menge weit hinter der Buttersäure zurückstand, aber doch vollkommen ausreichte, um die Bildung des Calciumbutyrates zu erklären, das in der auskrystallisirten ternären Verbindung enthalten war.

Ferner wurde die Mutterlauge analysirt, aus welcher der Reihe nach die Fractionen I, II, II*b*, III, IVα und IVβ auskrystallisirt waren. Wenn durch die lange Verdunstung und die Zersetzung des Chlorcalciums, die nachgewiesenermassen in ihrem

Schooss stattgefunden hat, sich Calciumbutyrat in ihr angehäuft hatte, so musste sich dies durch die Analyse nachweisen lassen.

2,1723 Gr. der von Fraction IV abgesaugten Mutterlauge (ohne Waschbuttersäure) ergaben beim Titriren einen Gehalt von 1,85104 Gr. Buttersäure und lieferten ferner 0,3748 Gr. $CaSO_4$.

2,4636 Gr. derselben Mutterlauge enthielten 2,0907 Gr. Buttersäure und erforderten zur Ausfällung des Chlors 58.3 CCm. der Zehntelnormalsilberlösung.

Daraus berechnet man die Zusammensetzung der Mutterlauge in 100 Theilen:

Buttersäure (im Mittel von 2 Titrationen)	85·03
Calciumchlorid (aus dem Chlorgehalt berechnet) ...	13·13
Calciumbutyrat (aus dem Calciumüberschuss berechnet)	1·83
Differenz	0·01
	100·00

Daraus ergibt sich, dass der Gehalt an Calciumbutyrat ein ziemlich geringer ist. Man könnte nun freilich statt das ganze Chlor als Chlorcalcium in Rechnung zu bringen, wie es hier und in allen früheren Analysen geschehen ist, annehmen, dass ein Theil desselben als freier HCl in der Lösung enthalten sei und dann würde sich ein entsprechend grösserer Calciumbutyratgehalt berechnen lassen. Allein nichts spricht für diese Annahme, die, wenn man sie bei dieser Mutterlauge für zulässig erachtet, ebenso gut auch bei einer frisch bereiteten Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure gemacht werden könnte. Auch ist zu bemerken, dass die analysirte Mutterlauge sich gegen Wasser ganz so wie sonst eine Chlorcalciumbuttersäurelösung verhält, indem sie anfangs einen reichlichen weissen Niederschlag liefert, der auf stärkeren Wasserzusatz verschwindet, während zwei Schichten entstehen.

Wasserfreie Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure.

Um zu einer wasserfreien Verbindung zu gelangen, versuchte ich die durch Wasser aus einer Chlorcalciumbuttersäurelösung ausgefällte krystallinische Verbindung $CaCl_2 + 2C_4H_8O_2 + 2H_2O$ dadurch zu entwässern, dass ich sie lang bei gewöhn-

licher Temperatur unter einer Glocke über Schwefelsäure liegen liess.

Ich verwendete dazu die früher analysirten Partien III und I*b* (s. pag. 14 der Abhandlung), indem ich sie rasch auf zwei trockene Filterpapierblätter herausgoss und ausbreitete, welche selbst auf Glasplatten über Schwefelsäure lagen, und durch gut schliessende Glasglocken sogleich abgeschlossen wurden. Beim langen Stehen trat sichtliche Verwitterung ein, indem die Krystalle mehr und mehr zu einem milchweissen feinen Pulver zerfielen. Die eine Glocke mit der Partie I*b* blieb nun durch 13 Monate ruhig stehen; dann erst wurde sie abgehoben und die Substanz rasch in eine Flasche geleert, die verschlossen in den Exsiccator gestellt wurde.

Die andere Glocke wurde schon nach zwei Monaten geöffnet und die darin ausgebreitete Partie III in eine Flasche gefüllt und analysirt. Nach der Analyse wurde sie neuerdings über Schwefelsäure ausgebreitet, durch weitere vier Monate liegen gelassen, in eine Flasche gefüllt, analysirt, wieder über Schwefelsäure ausgebreitet und nach sieben Monaten wieder analysirt. Sämmtliche über Schwefelsäure gelegene Salzpartien lösten sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser auf.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

Partie III nach zwei Monaten Liegens über Schwefelsäure.[1]

1,1152 Gr. ergaben beim Titriren einen Gehalt von 0,47827 Gr. Buttersäure.

0·9497 Gr. enthielten 0·413269 Gr. Buttersäure und lieferten ferner 0·621 Gr. $CaSO_4$.

0·9819 Gr. enthielten 0·4246566 Gr. Buttersäure und erforderten 95·9 CCm. Zehntelnormalsilberlösung zur Ausfällung des Chlors.

[1] Es ist leicht begreiflich, dass eine Substanz, die über Schwefelsäure verwittert, nicht ganz homogen ist. Diesem Umstand ist es wohl zuzuschreiben, dass im Verhältniss zu Calcium etwas zu viel Chlor in obiger Analyse gefunden wurde. Wären die Bestimmungen an derselben Substanzprobe ausgeführt worden, so hätte man wahrscheinlich etwas Calciumbutyrat darin gefunden wie bei den andern Analysen.

Partie III nach weiteren vier Monaten. 0·9695 Gr. enthielten 0·392663 Gr. Buttersäure und lieferten 0·6879 Gr. $CaSO_4$.

0·705 Gr. enthielten 0·284544 Gr. Buttersäure.

0·8791 Gr. enthielten 0·351912 Gr. Buttersäure und erforderten 89 CCm. Zehntelnormalsilberlösung.

Partie III nach weiteren sieben Monaten. 0·7395 Gr. enthielten 0·29716 Gr. Buttersäure und lieferten 0·5206 Gr. $CaSO_4$.

0·5198 Gr. enthielten 0·20631 Gr. Buttersäure und erforderten 52·5 CCm. Silberlösung.

Partie I*b* nach 13monatlicher Aufbewahrung über Schwefelsäure.

0·8749 Gr. enthielten 0·368 Gr. Buttersäure und lieferten 0·5983 Gr. $CaSO_4$.

1·0248 Gr. enthielten 0·43171 Gr. Buttersäure und erforderten 100·38 CCm. Silberlösung.

0·89 Gr. enthielten 0·3749 Gr. Buttersäure und erforderten 87 CCm. Silberlösung.

Daraus berechnet man die Zusammensetzung in 100 Theilen:

	III	nach 2 Monaten,	nach 6 Monaten.
Buttersäure	55·60	43·22	40·30
Calciumchlorid	32·39	53·78	56·19
Calciumbutyrat . ..	0·64	—	3·32
Wasser und Fehler .	11·37	3·00	0·19
	100·00	100·00	100·00

	nach 13 Monaten	I*b*	nach 13 Monaten
Buttersäure	39·93	55·09	42·10
Calciumchlorid	56·05	33·58	54·30
Calciumbutyrat	2·72	—	2·91
Wasser und Fehler .	1·30	11·33	0·69
	100·00	100·00	100·00

Diese Analysen zeigen mit Evidenz, dass die krystallisirte Verbindung $CaCl_2 + 2\,C_4H_8O_2 + 2\,H_2O$ beim langen Liegen über concentrirter Schwefelsäure ihr ganzes Wasser und einen Theil ihrer Buttersäure abgibt, während anderseits, offenbar durch einen secundären Process, eine sehr kleine Menge buttersaurer Kalk

sich bildet. Diese Veränderung hat sich in den obigen Versuchen schon in den ersten zwei Monaten nahezu ganz vollzogen. Zwischen der nach zwei und nach sechs Monaten ausgeführten Analyse besteht nur ein kleiner, zwischen letzterer und der nach 13 Monaten angestellten Analyse gar kein Unterschied mehr. Es hat sich hier also eine wasserfreie Verbindung von Chlorcalcium mit Buttersäure gebildet, die unter den gegebenen Umständen keiner weiteren Veränderung unterliegt. Diese in trockener Luft (über Schwefelsäure) unveränderliche Verbindung ist natürlich immer dieselbe, und wenn trotzdem die obigen Analysen zwischen dem aus III und dem aus I*b* dargestellten Product einen kleinen Unterschied erweisen, so liegt dies meines Erachtens nur daran, dass bei jedem Lüften der absperrenden Glocke etwas Feuchtigkeit aus der Atmosphäre herantritt und etwas Buttersäure aus der Verbindung verdrängt. Man muss daher im Allgemeinen darauf gefasst sein, etwas zu wenig Buttersäure zu finden und zwar um so weniger, je öfter die Glocke geöffnet worden ist. Bei neuerlichem Liegen über Schwefelsäure kann zwar die aus der Luft angezogene Feuchtigkeit wieder entzogen, die dadurch verdrängte Buttersäure aber nicht mehr ersetzt werden.

Berechnet man aus der reineren (aus I*b* dargestellten) Verbindung das Verhältniss von Chlorcalcium zu Buttersäure in 100 Theilen, so findet man Zahlen, die ziemlich annähernd mit den aus der Formel

$$CaCl_2 + C_4H_8O_2$$

berechneten übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet
Buttersäure	43·67	44·22
Calciumchlorid	56·33	55·78
	100·00	100·00

Überträgt man die bei den Analysen der über Schwefelsäure aufbewahrten Partie III erhaltenen Procentzahlen in moleculares Verhältniss, so wird der Schluss, dass eine Verbindung $CaCl_2 + C_4H_8O_2$ entstanden ist, auch von dieser Seite bestätigt, wenngleich hier aus dem angegebenen Grunde etwas zu wenig Buttersäure gefunden worden ist.

III, ursprünglich $CaCl_2 + 2 \cdot 165 C_4H_8O_2 + 2 \cdot 165 H_2O$
nach 2 Monaten $CaCl_2 + 1 \cdot 014 C_4H_8O_2 + 0 \cdot 344 H_2O$
nach 6 Monaten $CaCl_2 + 0 \cdot 905 C_4H_8O_2 + 0 \cdot 02 H_2O +$
$+ 0 \cdot 03 Ca(C_4H_8O_2)_2$
nach 13 Monaten $CaCl_2 + 0 \cdot 900 C_4H_8O_2 + 0 \cdot 143 H_2O +$
$+ 0 \cdot 025 Ca(C_4H_7O_2)_2$.

Endlich erhält der Schluss auf die Existenz der Verbindung $CaCl_2 + C_4H_8O_2$ eine weitere Bestätigung durch einen Versuch, bei welchem ich die wasserhaltige Verbindung in einer offenen Pulverflasche über Kalk und Chlorcalcium unter einer Glocke durch 9 Monate stehen liess. Hier waren die Bedingungen zum Abdunsten von Wasser und Buttersäure viel weniger günstig als in den obigen Versuchen, weil die Substanz sich in einer Flasche befand statt in dünner Schicht ausgebreitet auf einer Platte zu liegen. Daher kommt es auch, dass selbst nach 9 Monaten zwar der Wassergehalt verschwunden, der unveränderliche Grenzzustand aber, bei welchem die Verbindung der Formel $CaCl_2 + C_4H_8O_2$ entspricht, noch nicht ganz erreicht war. Aus meiner Analyse berechnet sich das moleculare Verhältniss:

$$CaCl_2 + 1 \cdot 229 C_4H_8O_2.$$

Dieser Versuch macht es äusserst wahrscheinlich, dass beim Liegen der wasserhaltigen Verbindung über Kalk und Chlorcalcium genau dieselbe Veränderung wie bei Anwendung von Schwefelsäure eintritt.

Die in der vorstehenden Abhandlung dargelegten Versuche haben zur Kenntniss von drei Verbindungen geführt, nämlich

$$CaCl_2 + 2 C_4H_8O_2 + 2 H_2O$$
$$CaCl_2 + Ca(C_4H_7O_2)_2 + 4 C_4H_8O_2$$
$$CaCl_2 + C_4H_8O_2$$

von denen die erste durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium in Buttersäure, die zweite durch Verdunstung einer solchen Lösung, wobei ausser Buttersäure auch Chlorwasserstoff weggeht, endlich die dritte aus der

ersten Verbindung entsteht, wenn dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit über Schwefelsäure oder über Kalk und Chlorcalcium liegt.

Alle drei Verbindungen sind, besonders durch Feuchtigkeit, ausnehmend leicht zersetzlich und gehören nach ihren Eigenschaften den sogenannten molecularen Verbindungen an.

Mögen nun die letzteren eine besondere Classe bilden oder auch nicht, so ist es doch gewiss, dass es ihrer ausserordentlich viel mehr gibt als uns gegenwärtig bekannt ist, und ich bin der Meinung, dass ihre Erforschung nicht minder für die chemische Theorie im Allgemeinen, als auch insbesondere für das Verständniss der Erscheinungen beim Lösen und Auskrystallisiren, ferner vieler physiologischer Vorgänge von Wichtigkeit ist.

Die beschriebenen Versuche bahnen die Kenntniss einer ziemlich zahlreichen Gruppe solcher Verbindungen an, da alle fetten Säuren derlei Verbindungen mit Chlorcalcium zu liefern im Stande sind. Ich glaube, dass es keine Schwierigkeit bieten wird, mit Hilfe der dargelegten Erfahrungen und Untersuchungsmethoden dieselben kennen zu lernen.

Über einige Eigenschaften des Bromammoniums.

Von Dr. **J. M. Eder.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. December 1880.)

Bei der Verwendung des Bromammoniums zur Herstellung von lichtempfindlichem Bromsilber beobachtete ich eine nicht unbedeutende Dissociation der wässerigen Lösung dieses Salzes. Diese Beobachtung veranlasste mich, diese und einige andere Eigenschaften des Bromammoniums, insbesondere die Dichte- und Löslichkeitsverhältnisse, näher zu studiren.

I. Das von mir untersuchte reine Bromammonium hatte bei 15° C. in krystallisirtem Zustande das specifische Gewicht 2·3270; das sublimirte Salz zeigte das specifische Gewicht 2·3394, welches also etwas grösser, als das des krystallisirten Salzes ist.

Das Bromammonium ist nicht ganz beständig, wenn Luft und Licht Zutritt haben; es wird nämlich allmälig gelb und enthält dann neben Bromwasserstoffsäure etwas freies Brom. Wird das Salz aber in wohlverschlossenen Gefässen und bei gedämpftem Lichte aufbewahrt, so ist dessen Zersetzung sehr gering. Eine, unter diesen Umständen in der Sammlung des Herrn Professors Pohl seit dem Jahre 1858 aufbewahrte Probe zeigt heute erst einen kaum wahrnehmbaren Stich ins Gelbe. In schlecht verschlossenen Gefässen und im hellen Tageslichte aufbewahrt wird das Bromammonium oft schon nach 1 bis 2 Jahren tief gelb.

II. Bei der Auflösung von Bromammonium in Wasser tritt eine bedeutende Temperatur-Erniedrigung ein. Beim Lösen von 25 Grm. des Salzes im 50 Grm. Wasser von 15·1° C. sank die Temperatur auf — 1·1° C.; die Temperaturerniedrigung betrug demnach 16·2° C.

Das Bromammonium braucht bei 100° C. ungefähr die Hälfte des Wassers zur Lösung, als bei 10° C.

Ein Theil des Salzes bedarf bei einer Temperatur

von......	10°	16°	30°	50°	100°C.
	1·51	1·39	1·23	1·06	0·78

Theile Wasser zur Lösung.

In starkem Alkohol ($d = 0·806$) löste sich ein Theil Bromammonium bis 15° C. in 32·3 Theilen;[1] bei der Siedetemperatur waren nur 9·5 Theile Alkohol zur Lösung erforderlich. Von Äther ($d = 0·729$) sind 890 Theile zur Lösung von einem Theil Bromammonium nöthig.

III. Wässerige Bromammoniumlösungen von verschiedener Concentration zeigten folgende specifische Gewichte:

Procentgehalt der Lösung an Bromammonium......	5	10	15	20	30	41·09
Dichte der Lösung bei 15°C........	1·0326	1·0652	1·0960	1·1285	1·1921	1·2920

Die Lösung, welche 41·09 Procent enthielt, entsprach einer bei 15° C. gesättigten wässerigen Bromammoniumlösung.

IV. Eine wässerige Bromammoniumlösung spaltet sich sehr leicht in Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und Bromwasserstoffsäure, welche in der wässerigen Lösung grösstentheils zurückbleibt.

Leitet man durch eine schwach saure Bromammoniumlösung einen (von ammoniakalischen Dämpfen befreiten) Luftstrom, so entweichen nach längerer Zeit geringe Mengen von Ammoniak. Bei 16° C. entweicht nach 2 Stunden so viel Ammoniak, dass es auf Lackmus- und Curcumapapier deutlich reagirt.

Bei 30° C. ist die Dissociation schon so stark, dass rothes Lackmuspapier von den entweichenden Wasserdämpfen sofort gebläut wird.

In einer siedenden wässerigen Bromammoniumlösung lässt sich der Verlauf der Spaltung quantitativ verfolgen.

Es wurden 12 Grm. Bromammonium in 400 Cub. Centimeter Wasser gelöst und bei 749·0 Mm. Barometerstand destillirt. Das

[1] Nach einer zweiten Bestimmung löste sich ein Theil Bromammonium in 31·5 Theilen Alkohol von 0·794.

Destillat wurde von je 50 zu 50 Cub. Centimeter gesondert aufgefangen, bis der Rückstand nur mehr ungefähr 50 Cub. Centimeter betrug. Die verschiedenen Destillate wurden mit Schwefelsäure titrirt, von welcher 1 Cub. Centimeter 0·00161 Grm. NH_3 entsprach.

Die ersten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 2·50 Cub. Cent. Säure.

Die zweiten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 0·65 Cub. Cent. Säure.

Die dritten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 0·50 Cub. Cent. Säure.

Die vierten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 0·41 Cub. Cent. Säure.

Die fünften, sechsten und siebenten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten je 0·3 Cub. Cent. Säure.

Nun wurde der Destillationsrückstand neuerdings verdünnt (auf 350 Cub. Cent.) und destillirt. Die einzelnen Fractionen erfordern folgende Säuremengen:

Die ersten	50 Cub.	Cent.	0·40	Cub.	Cent.	Säure.
„ zweiten	„	„	0·25	„	„	„
„ dritten bis fünften	„	„	0·15	„	„	„

Es wurde sodann wieder Wasser zugesetzt und die Destillation fortgesetzt.

Die ersten 50 Cub. Cent. dieses Destillates erforderten 0·12 Cub. Cent. Säure.

Die zweiten bis sechsten 50 Cub. Cent. dieses Destillates erforderten 0·10—0·05 Cub. Cent. Säure.

Die Summe des abgespaltenen und überdestillirten Ammoniaks erforderte mithin 6·53 Cub. Cent. Schwefelsäure zur Neutralisation, entsprechend 0·0105 Grm. NH_3. Der Destillationsrückstand reagirte stark sauer und enthielt 0·052 Grm. BrH, also nur unbedeutend mehr als der Menge des überdestillirten Ammoniaks entspricht.

Es erscheint bemerkenswerth, das die ersten ammoniakalischen Destillate stets bromfrei waren, die letzten (wobei der Siedepunkt der Lösung auf 104 bis 105° C. stieg) aber deutliche Mengen Bromwasserstoff enthielten. Diese Erscheinung mag dadurch erklärt werden, dass sich Bromwasserstoff neben Ammoniak verflüchtigt,

der erstere aber grösstentheils noch im Kolben condensirt wird und nur gegen Schluss der Destillation geringe Mengen bis in das Kühlrohr gelangen, wo sie sich mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak zu Bromammonium vereinigen.

Die allmälig und ziemlich regelmässige Abnahme des entweichenden Ammoniaks bei steigendem Säuregehalt der Bromammoniumlösung zeigt, dass die Dissociation abnimmt, je mehr Säure vorhanden ist. Die Verdünnung der Lösung scheint von geringem Einfluss auf die Dissociation der siedenden Lösung zu sein.

Auch aus einer alkoholischen Bromammoniumlösung entweichen beim Sieden ammoniakalische Dämpfe.

Erhitzt man getrocknetes Bromammonium, welches, wie bei den sämmtlichen Versuchen von schwach saurer Reaction war, so entweichen bei beginnender Sublimation grosse Mengen von Ammoniak. Die Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen hält während des grössten Theiles der Sublimation an und erst gegen das Ende derselben entweichen schwere, saure Dämpfe, wahrscheinlich aus bromwasserstoffhältigen Bromammonium bestehend.

Wien, technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.

Zur Theorie der Determinanten.

Von Dr. B. Igel.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. November 1880.)

I.

Es sei folgendes Gleichungssystem gegeben:

$$\begin{aligned}
a_{11}\ f_1 + a_{12}\ f_2 + \ldots + a_{1n}\ f_n &= 0 \\
a_{21}\ f_1 + a_{22}\ f_2 + \ldots + a_{2n}\ f_n &= 0 \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
a_{n-11} f_1 + a_{n-12} f_2 + \ldots + a_{n-1\,n} f_n &= 0.
\end{aligned}$$

Dann ist bekanntlich:

$$f_1 : f_2 : f_3 : \ldots : f_n =$$

$$\begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \ldots a_{1n} \\ a_{22} & a_{23} \ldots a_{2n} \\ \ldots & \ldots \\ a_{n-12} & a_{n-13} \ldots a_{n-1\,n} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \ldots a_{1n} \\ a_{21} & a_{23} \ldots a_{2n} \\ \ldots & \ldots \\ a_{n-11} & \ldots a_{n-1\,n} \end{vmatrix} : \ldots : \begin{vmatrix} a_{11} \ldots a_1 & {}_{n-1} \\ a_{21} \ldots a_2 & {}_{n-1} \\ \ldots & \ldots \\ a_{n-11} \ldots a_{n-1} & {}_{n-1} \end{vmatrix}$$

oder

$$\varphi f_1 = \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \ldots a_{1n} \\ a_{22} & a_{23} \ldots a_{2n} \\ \ldots & \ldots \\ a_{n-12} & \ldots a_{n-1\,n} \end{vmatrix},$$

$$\varphi f_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \ldots a_{1n} \\ a_{21} & a_{23} \ldots a_{2n} \\ \ldots & \ldots \\ a_{n-11} & \ldots a_{n-1\,n} \end{vmatrix} \ldots \varphi f_n = \begin{vmatrix} a_{11} \ldots a_1 & {}_{n-1} \\ a_{21} \ldots a_2 & {}_{n-1} \\ \ldots & \ldots \\ a_{n-11} \ldots a_{n-1} & {}_{n-1} \end{vmatrix}.$$

Bezeichnet man mit P folgende Determinante

$$P = \begin{vmatrix} a_{11} \ldots a_{1n} \\ a_{21} \ldots a_{2n} \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ a_{n1} \ldots a_{nn} \end{vmatrix},$$

so ist auch

$$\varphi f_1 = \frac{dP}{da_{n1}}, \quad \varphi f_2 = \frac{dP}{da_{n2}} \ldots \varphi f_n = \frac{dP}{da_{nn}}.$$

Diese Gleichungen lassen sich nach einem bekannten Determinantensatze wie folgt schreiben:

$$\varphi f_1 =$$
$$0 \quad + a_{12}\frac{d^2P}{da_{n1}\,da_{12}} + a_{13}\frac{d^2P}{da_{n1}\,da_{13}} + \ldots + a_{1n}\frac{d^2P}{da_{n1}\,da_{1n}}$$
$$\varphi f_2 =$$
$$a_{11}\frac{d^2P}{da_{n2}\,da_{11}} + \quad 0 \quad + a_{13}\frac{d^2P}{da_{n2}\,da_{13}} + \ldots + a_{1n}\frac{d^2P}{da_{n2}\,da_{1n}}$$
$$\varphi f_n =$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$a_{11}\frac{d^2P}{da_{nn}\,da_{11}} + a_{12}\frac{d^2P}{da_{nn}\,da_{12}} + \ldots\ldots\ldots + \quad 0.$$

Betrachten wir nun die Grössen a_{1i} der ersten Reihe als Unbekannte, so lassen sich dieselben, wenn man von der Grösse φ absieht, aus diesem Systeme von Gleichungen eindeutig bestimmen. Es ist aber für diese Grössen nur eine Gleichung gegeben, diese sind daher $(n-1)$-fach unbestimmt und man muss daher schliessen, dass die Determinante

$$R = \begin{vmatrix} 0 & \frac{d^2P}{da_{n1}\,da_{12}} & \ldots & \frac{d^2P}{da_{n1}\,da_{1n}} \\ \frac{d^2P}{da_{n2}\,da_{11}} & 0 & \ldots & \frac{d^2P}{da_{n2}\,da_{1n}} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{d^2P}{da_{nn}\,da_{11}} & \frac{d^2P}{da_{nn}\,da_{12}} & \ldots & 0 \end{vmatrix}$$

identisch verschwinde. Es folgt aber mittelst desselben Schlusses, dass auch die sämmtlichen Unterdeterminanten bis inclusive derjenigen des dritten Grades verschwinden müssen. Beachtet man die Gleichungen

$$\frac{d^2 P}{da_{rs}\, da_{r_1 s_1}} = -\frac{d^2 P}{da_{rs_1}\, da_{r_1 s}},$$

so sieht man, dass R eine schiefe Determinante und wenn n gerade ist, ein vollständiges Quadrat ist, und dass desshalb der Pfaff'sche Ausdruck

$$J = (1, 2 \ldots, n) = \frac{d^2 P}{da_{n1}\, da_{12}}(3, \ldots n) + \frac{d^2 P}{da_{n1}\, da_{13}}(4, \ldots n, 2) \ldots + \\ + \frac{d^2 P}{da_{n1}\, da_{1n}}(2 \ldots n-1)$$

identisch verschwinden muss. Ebenso müssen die Pfaff'schen Ausdrücke, deren respective Quadrate die Hauptunterdeterminanten von R sind, identisch verschwinden. Man kann dieses Resultat folgendermassen aussprechen: Bildet man alle $\frac{n(n-2)}{2}$ Determinanten aus dem Rechtecke

$$\begin{matrix} a_{21} & a_{22} & a_{23} & \ldots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \ldots & a_{3n} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{n-11} & a_{n-12} & a_{n-13} & \ldots & a_{n-1n} \end{matrix}$$

und bezeichnet mit B_{ik} diejenige Determinante dieses Systems, in welcher die i^{te} und t^{te} Colonne fehlt, so bestehen unter diesen Grössen folgende Identitäten:

1) $$B_{ik} B_{\lambda\mu} + B_{i\lambda} B_{\mu k} + B_{i\mu} B_{k\lambda} = 0,$$

2) $$\begin{aligned} &+ B_{\iota\varkappa} B_{\lambda\mu} B_{\nu\rho} + B_{\iota\varkappa} B_{\lambda\nu} B_{\rho\mu} + B_{\iota\varkappa} B_{\lambda\rho} B_{\mu\nu} \\ &+ B_{\iota\lambda} B_{\mu\nu} B_{\rho\varkappa} + B_{\iota\lambda} B_{\mu\rho} B_{\varkappa\nu} + B_{\iota\lambda} B_{\mu\varkappa} B_{\nu\rho} \\ &+ B_{\iota\mu} B_{\nu\rho} B_{\varkappa\lambda} + B_{\iota\mu} B_{\nu\varkappa} B_{\lambda\rho} + B_{\iota\mu} B_{\nu\lambda} B_{\rho\varkappa} = 0 \\ &+ B_{\iota\nu} B_{\rho\varkappa} B_{\lambda\mu} + B_{\iota\nu} F_{\rho\lambda} B_{\mu\varkappa} + B_{\iota\nu} B_{\rho\mu} B_{\varkappa\lambda} \\ &+ B_{\iota\rho} B_{\varkappa\lambda} B_{\mu\nu} + B_{\iota\rho} B_{\varkappa\mu} B_{\nu\lambda} + B_{\iota\rho} B_{\varkappa\nu} B_{\lambda\mu} \end{aligned}$$

. . . .

$\left.\frac{n}{2}\right)$ $\quad B_{12}(3,..n)+B_{13}(4,..n,2)+\ldots B_{1\,n}(2..n-1)=0.$

Man sieht aber leicht, dass nur die Identitäten in 1) etwas Neues aussagen. Diesem Resultate kann auch folgende Fassung gegeben werden.

Sind die $(n-2)$ Gleichungen

$$\begin{array}{l} a_{21}\ x_1+a_{22}\ x_2+\ldots\ldots+a_{2\,n}\ x_n=0\\ a_{31}\ x_1+a_{32}\ x_2+\ldots\ldots+a_{3\,n}\ x_n=0\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ a_{n-1\,1}\ x_1+a_{n-1\,2}\ x_2+\ldots\ldots+a_{n-1\,n}\ x_n=0 \end{array}$$

gegeben und sind zwei Systeme von Lösungen, respective

$$\begin{array}{l} X_1,\ X_2,\ X_3\ \ldots\ X_n\\ J_1,\ J_2,\ J_3\ \ldots\ J_n, \end{array}$$

so sind nach einem Satze des Herrn Brill[1] die zweigliedrigen Determinanten der Lösungen den adjungirten Determinanten $(n-2)^{\text{ten}}$ Grades aus den Coëfficienten proportional. Bezeichnen wir daher mit $(XJ)_{\iota\,\varkappa}$ die zu $B_{\iota\,\varkappa}$ adjungirte Determinante, so bestehen zwischen den Lösungen folgende Identitäten:

$$(XJ)_{\iota\,\varkappa}\,(XJ)_{\lambda\,\mu}+(XJ)_{\iota\,\lambda}\,(XJ)_{\mu\,\varkappa}+(XJ)_{\iota\,\mu}\,(XJ)_{\varkappa\,\lambda}=0.$$

Diese Resultate sind wohl auch schon von anderen Mathematikern bemerkt worden. In dem mir zugänglichen Theile der Literatur habe ich dieselben nicht finden können.

II.

Bezeichnet man mit $\Pi(\beta_1,\beta_2..\beta_n)$ das folgende Product:

$$\begin{array}{rl} \Pi(\beta_1\ldots\beta_n)=(\beta_2-\beta_1)\,(\beta_3-\beta_1)\ldots\ldots & (\beta_n-\beta_1)\\ (\beta_3-\beta_2)\ldots\ldots & (\beta_n-\beta_2)\\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ & (\beta_n-\beta_{n-1}), \end{array}$$

---

[1] Mathem. Annalen, Bd. IV, S. 530.

so lässt sich dieses Product durch folgende Determinante darstellen:

$$\Pi(\beta_1 \ldots \beta_n) = \begin{vmatrix} 1 & \beta_1 & \beta_1^2 & \ldots & \beta_1^{n-1} \\ 1 & \beta_2 & \beta_2^2 & \ldots & \beta_2^{n-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & \beta_n & \beta_n^2 & \ldots & \beta_n^{n-1} \end{vmatrix}.$$

Theilen wir die n Elemente β_ι in s Gruppen ein, von denen die erste Gruppe k_1, die zweite $k_2 \ldots$ und die letzte k_s Elemente enthält, so dass die Gleichung

$$k_1 + k_2 + \ldots + k_s = n$$

besteht, so lehrt eine Abzählung, dass die Anzahl der Differenzen in Π, welche aus den Elementen der k_λ^{ten} Gruppe gebildet werden

$$= \frac{k_\lambda(k_\lambda - 1)}{2}$$

und die Anzahl der Differenzen, welche aus den Elementen der k_λ^{ten} Gruppe und der auf diese folgenden Gruppen gebildet werden

$$= k_\lambda k_{\lambda+1} + k_\lambda k_{\lambda+2} + \ldots k_\lambda k_s$$

ist. Dieses vorausgeschickt, nehmen wir s Grössen $r_1, r_2 \ldots r_s$ an und setzen

$$\begin{array}{ll} \beta_a^{k_1} = r_1 + (a-1)\,h_1 & (a = 1, 2, \ldots k_1) \\ \beta_b^{k_2} = r_2 + (b-1)\,h_2 & (b = 1, 2, \ldots k_2) \\ \ldots\ldots\ldots & \\ \beta_\iota^{k_s} = r_s + (c-1)\,h_s & (c = 1, 2, \ldots k_s), \end{array}$$

dann geht das Product Π in folgendes über:

$$\Pi =$$

$$\begin{array}{l} h_1.2h_1.3h_1..(k_1-1)h_1 \times h_2.2h_2.3h_2..(k_2-1)\,h_2 \times ..h_s.2h_s.3h_s..(k_s-1)h_s \\ .\ h_1.2h_1..(k_1-2)h_1 \times \quad h_2.2h_2..(k_2-2)\,h_2 \times .. \quad h_s.2h_s..(k_s-2)h_s \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \qquad h_1 \times \qquad\qquad h_2 \times \ldots\ldots\ldots h_s \times \end{array}$$

$$(r_2-r_1)\{r_2-(r_1+h_1)\}\{r_2-(r_1+2h_1)\}\ldots\ldots\ldots\{r_2-(r_1+\overline{k_1-1}h)_1\}$$

$$\{(r_2+h_2)-r_1\}\{r_2+h_2)-(r_1+h_1)\}\ldots\ldots\{(r_2+h_2)-(r_1+\overline{k_1-1}h_1)\}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\{(r_2+\overline{k_2-1}h_2)-r_1\}\{(r_2+\overline{k_2-1}h_2-(r_1+h_1)\}\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\{(r_2+\overline{k_2-1}h_2-(r_1+\overline{k_1-1}h_1)\}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\{(r_s-r_{s-1})\}\{r_s-(r_{s-1}+h_s)\}\{r_s-(r_{s-1}+2h_{s-1})\}\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\{r_s-(r_{s-1}+\overline{k_{s-1}-1}h_{s-1})\}$$

$$\{(r_s+h_s)-r_{s-1}\}\{(r_s+h_s)-(r_{s-1}+h_{s-1})\}\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\{(r_s+h_s)-(r_{s-1}+\overline{k_{s-1}-1}h_{s-1})\}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\{(r_s+\overline{k_s-1}h_s)-r_{s-1}\}\ldots\ldots\{(r_s+\overline{k_{s-1}}h_s)-(r_{s-1}+\overline{k_{s-1}-1}h_{s-1})\}.$$

Die Determinante für II geht jetzt, wenn man sich der Bezeichnung

$$\Delta f(x)=f(x+h)-f(x)$$

bedient und von einem bekannten Determinantensatze Gebrauch macht, in die folgende über:

$$\begin{vmatrix}
1\ r_1\ r_1^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots r_1^{n-1} \\
0\ \Delta r_1\ \Delta r_1^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \Delta r_1^{n-1} \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
0\ \Delta^{k_1-1} r_1\ \Delta^{k_1-1} r_1^2 \ldots\ldots\ldots \Delta^{k_1-1} r_1^{n-1} \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
1\ r_s\ r_s^2 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots r_s^{n-1} \\
0\ \Delta\, r_s\ \Delta\, r_s^2 \ldots\ldots\ldots\ldots \Delta\, r_s^{n-1} \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
0\ \Delta^{k_s-1} r_s \ldots\ldots\ldots\ldots \Delta^{k_s-1} r_s^{n-1}
\end{vmatrix}$$

Dividirt man das Product sowohl, als auch die Determinante durch

$$h_1 . h_1^2 . . \quad h_1^{k_1-1} \times \ldots . \quad h_s . h_s^2 \ldots h_s^{k_s-1}$$

und geht dann zur Grenze über, d. h. lässt diese Grössen

unendlich klein werden, so erhält man:

$$\begin{vmatrix} 1 & r_1^1 & r_1^2 & \ldots\ldots\ldots & r_1^{n-1} \\ 0 & [r_1]^1 & [r_1^2]^1 & \ldots\ldots\ldots & [r_1^{n-1}]^1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ 0 & [r_1^1]^{k_1-1} & \ldots & \ldots\ldots\ldots & [r_1^{n-1}]^{k_1-1} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ 1 & r_s^1 & r_s^2 & \ldots\ldots\ldots & r_s^{n-1} \\ 0 & [r_s^1]^1 & \ldots & \ldots\ldots\ldots & [r_s^{n-1}]^1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ 0 & [r_s^1]^{k_s-1} & \ldots & \ldots\ldots\ldots & [r_s^{n-1}]^{k_s-1} \end{vmatrix} =$$

$$\begin{array}{l} 1^{k_1-1}.2^{k_1-2}..(k_1-2)^2(k_1-1)^1 \times 1^{k_2-1}.2^{k_2-2}...(k_2-2)^2(k_2-1)^1 \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \times 1^{k_s-1}.2^{k_s-2}..(k_s-2)^2(k_s-1)^1 \times \\ (r_2-r_1)^{k_1 k_2}(r_3-r_1)^{k_1 k_3}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(r_s-r_1)^{k_1 k_s} \\ (r_3-r_2)^{k_2 k_3}(r_4-r_2)^{k_2 k_4}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots(r_s-r_2)^{k_2 k_s} \\ \cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot\;\cdot \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \times (r_s-r_{s-1})^{k_{s-1} k_s}. \end{array}$$

Lässt man alle Gruppen zusammenfallen, so erhält man

$$\begin{vmatrix} 1 & r_1 & r_1^2 & \ldots\ldots & r_1^{n-1} \\ 0 & [r_1^1]^1 & [r_1^2]^1 & \ldots\ldots & [r_1^{n-1}]^1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot \\ 0 & [r_1^1]^{n-1} & [r_1^2]^{n-1} & \ldots\ldots & [r_1^{n-1}]^{n-1} \end{vmatrix} = 1^{n-1}.2^{n-2}..(n-2)^2(n-1)^1.$$

Diese sind die Ausdrücke, welche im Falle gleicher Wurzeln an die Stelle der Vandermonde'schen alternirenden Function treten.

NB. Diese Formeln sind von Herrn Franke in Borchardt's Journal, Bd. 83, S. 65, auf indirectem Wege abgeleitet worden.

XXVIII. SITZUNG VOM 16. DECEMBER 1880.

Der Vicepräsident gibt Nachricht von dem am 13. December erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Dr. Ignaz Heger, Professors der mechanischen Technologie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Die Anwesenden geben ihr Beileid durch Erheben von den Sitzen kund.

Die Direction des k. k. militär-geographischen Institutes setzt die Akademie in Kenntniss, dass das von der Instituts-sternwarte bisher durch Glockenschläge kundgegebene Mittagszeichen für Wien vom 15. December d. J. an zugleich auch durch ein sichtbares, auf grössere Distanzen leicht wahrnehmbares Signal gegeben wird.

Herr Prof. Dr. C. B. Brühl, Vorstand des zoologischen Institutes der Wiener Universität, übermittelt für die akademische Bibliothek die Fortsetzung seines Werkes: „Zootomie aller Thierclassen.„ (Lief. 16 incl. 21).

Das w. M. Herr Director Dr. E. Weiss berichtet über weitere Untersuchungen, welche die Herren Assistenten der Wiener Sternwarte K. Zelbr und Dr. J. v. Hepperger in Bezug auf die Identität der Kometen 1869 *III* und 1880*e* angestellt haben.

Das c. M. Herr Prof. E. Ludwig in Wien übersendet eine Mittheilung über „Leukaemie".

Das c. M. Herr Prof. E. Weyr übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. „Raum-Epicycloiden", von Herrn J. S. Vaneček in Jicin.
2. Über die Normalen der Ellipse", von Herrn K. Lauermann in Böhm. Leipa.

Herr Prof. G. v. Niessl in Brünn übersendet eine Abhandlung: „Theoretische Untersuchungen über die Verschiebungen der Radiationspunkte aufgelöster Meteorströme."

Das w. M. Herr Hofrath v. Hochstetter überreicht in seiner Eigenschaft als Obmann der prähistorischen Commission den vierten Bericht dieser Commission über die im Jahre 1880 veranlassten Forschungen und Ausgrabungen.

Der Secretär Herr Prof. J. Stefan überreicht eine Abhandlung: „Über einige Versuche mit einem erdmagnetischen Inductor."

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung des Herrn G. Vortmann: „Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Trennung des Kupfers vom Cadmium".

An Druckschriften wurden vorgelegt:

Academia, Real de ciencias medicas, fisicas y naturales de la Habana. Anales. Entrega 196. Tomo XVII. Noviembre 15. Habana, 1880; 8°.

Académie de Médecine: Bulletin. 2e série, tome IX. 44e année. Nrs. 48 & 49. Paris, 1880; 8°.

Accademia, pontificia de nuovi Lincei: Atti anno XXXIII, sessione Va del 18 Aprile 1880. Roma, 1880; 4°.

Akademie, kaiserliche Leopoldino-Carolinisch-Deutsche der Naturforscher: Leopoldina. Heft XVI. Nr. 13—14 und Nr. 21—24. Halle a. S., 1880; 4°.

— Nova Acta. Bd. XLI. Pars II. Nr. 6. Halle, 1880; 4°.

Apotheker-Verein, Allgem. österr.: Zeitschrift nebst Anzeigen-Blatt. XVIII. Jahrg. Nr. 33, 34 & 35. Wien, 1880; 8°.

Archiv der Mathematik und Physik. LXV. Theil, 4 Heft. Leipzig, 1880; 8°.

Archivio per le scienze mediche. Volume IV, fascicolo 3. Torino e Roma 1880; 8°.

Astronomische Nachrichten. Band 97. Nr. 17, 20—24. Nr. 2321, 2324—28. Kiel, 1880; 4°. — Band 98. 1—23. Nr. 2329—51. Kiel, 1880; 4°.

Bibliothèque universelle: Archives des sciences physiques et naturelles. 3e période. Tome IV. Nr. 10—15. Octobre 1880. Genève, Lausanne, Paris; 8°.

Breslau, Universität: Akademische Schriften pro 1879—80. 51 Stücke. 4° & 8°.

Brühl, C. B., Dr.: Zootomie aller Thierclassen. Lief. XVI—XX. Illustrirt. Wien, 1880; Fol.

Central-Commission, k. k. statistische: Ausweise über den auswärtigen Handel der österr.-ungarischen Monarchie im Jahre 1879. III. Abtheilung. XXXX. Jahrgang. Wien, 1880; gr. 4°.

Chemiker-Zeitung: Central-Organ. Jahrgang IV. Nr. 49 & 50. Cöthen, 1880; 4°.

Commission de la carte géologique da la Belgique: Texte explicatif du levé géologique de la planchette d'Aerschot & de Boisschot. Bruxelles, 1880; 8°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences. Tome XCI, Nr. 22. Paris, 1880; 4°.

Drozda, Jos. V. Dr.: Studien über das Wesen der Narkose. XV. 8°.

Finlands geologiska Undersökning: Beskrifning till Kartbladet Nr. 2 of K. Ad. Moberg. Helsingfors, 1880; 8°.

Gesellschaft, anthropologische, in Wien: Mittheilungen. Band X. Nr. 8—9. Wien, 1880: 8°.

— k. k. geographische, in Wien: Mittheilungen. Band XXIII (N. F. XIII.) Nr. 11. Wien; 1880; 8°.

— schlesische, für vaterländische Cultur: Siebenundfünfzigster Jahresbericht im Jahre 1879. Breslau, 1879; 8°.

Gewerbe-Verein, n.-ö.: Wochenschrift. XLI. Jahrg. Nr. 46 bis 50. Wien, 1880; 4°.

Huillier, L. Dr; De l'application des lois de l'acoustique à l'étude des maladies du coeur ou des maladies du coeur chez les gens bien portants ou qui paraissent l'être. Paris, 1880; 8°.

Ingenieur- und Architekten-Verein, österr.: Wochenschrift. V. Jahrgang, Nr. 46—50. Wien, 1880; 4°.

Institut, königl. preussisches geodätisches: Publication. Bestimmung des Längenunterschiedes zwischen den Sternwarten von Göttingen und Altona. Kiel, 1880; 4°.

Journal für praktische Chemie. 1880. Nr. 19. 20. N. F. Bd. 22, 9. & 10. Heft. Leipzig, 1880; 8°.

Journal the American of Otology. Vol. II, Nr. 4. October, 1880; New-York; 8°.

Letoschek, E., Oberlieut.: Tableau der wichstigen astronomisch-geographischen Verhältnisse. Colorirt, Wien, 1880.

Moniteur scientifique du Docteur Quesneville: Journal mensuel. 24ᵉ année. 3ᵉ série. — Tome X. 468ᵉ livraison. — Décembre 1880; 4°.

Moore, F., F. Z. S.: The Lepidoptera of Ceylon. Part. I. London, 1880; gr. 4°.

Nature. Vol. 23. No. 580. London, 1880; 4°.

Observatory, the royal at Greenwich: The nautical Almanac and astronomical ephemeris for the year 1884. London, 1880; 8°.

Osservatorio, reale di Brera in Milano: Publicazioni. Nr. XV. Milano, 1880; gr. 4°.

Reichsanstalt, k. k. geologische: Verhandlungen. Nr. 14. 1880, Wien; 8°.

Société botanique de France: Bulletin. Tome XXVII. (2ᵉ série, tome IIᵉ) 1880. Revue bibliographique. C. Paris, 1880. 8°. — Table alphabétique des matières contenues dans le tome XXV. Paris; 8°.

— géologique de France. Bulletin. 3ᵉ série, tome VII. — 1879. Nr. 7. Paris, 1878 à 1879; 8°.

— des ingénieurs civils: Mémoires et compte rendu des travaux. Octobre 1880. Paris; 8°.

Society, the royal geographical: Proceedings and monthly record of Geography. Vol. II. Number 12. December 1880. London; 8°.

— the royal microscopical: Journal. Vol. III. Nr. 6. — Nr. 6ₐ. Supplementary number, containing Index. London & Edinburgh, 1880; 8°.

Trouyet, C.: Decouverte des causes des maladies des vers à soie. Beyrouth, 1879; 8°.

United states: Washington astronomical Observations for 1876. — Appendix I. A subject — Index to the publications of the U. St. naval Observatory. 1845—1875 by Edward S. Holden. Washington, 1879; gr. 4°.

United states: Catalogue of the Library of the U. St. naval Observatory. Part I. Washington, 1879; gr. 4°.

— — Geological & geographical Survey of the territories: Miscellaneous publications Nr. 12. History of the North-American Pinnipeds. Washington, 1880; 8°.

Utrechtsche Hoogeschool: Onderzoekingen gedan in het physiologisch Laboratorium. Derde Reeks. V. 3de Aflevering. Utrecht, 1880; 8°.

Verein, Nassauischer für Naturkunde: Jahrbücher. Jahrgang XXXI & XXXII. Wiesbaden, 1878—79; 8°.

— naturhistorisch - medicinischer zu Heidelberg: Verhandlungen. N. F. II. Band. 5. Heft. Heidelberg, 1880; 8°.

Wiener medicinische Wochenschrift. XXX. Jahrgang, Nr. 50. Wien, 1880; 4°.

Über einige Versuche mit einem erdmagnetischen Inductor.

Von dem w. M. J. Stefan.

Die Versuche, um die es sich hier handelt, sind zweierlei Art. Die ersten betreffen den Einfluss der Induction auf die Entwicklung eines elektrischen Stromes, die zweiten beziehen sich auf die Erregung eines Telephons durch die Ströme, welche der Erdmagnetismus in einer rotirenden Drahtrolle inducirt.

Der Apparat, mit welchem diese Versuche ausgeführt wurden, ist im Vergleich zu den gewöhnlich im Gebrauch stehenden erdmagnetischen Inductoren ein sehr kleiner Apparat. Der Inductionsdraht ist auf einer Spule aus Hartgummi aufgewickelt. Der ringförmige Raum, welchen der Draht ausfüllt, hat folgende Dimensionen: Äusserer Durchmesser = 56 Mm., innerer Durchmesser = 35 Mm., Höhe = 11 Mm. Die Länge des aufgewickelten Drahtes beträgt 80 Meter.

Die einem Durchmesser parallele Axe der Spule läuft in Spitzen aus, welche, so wie die Lager, in denen sie ruhen, aus gehärtetem Stahl bestehen. Die Lager sind in einen hölzernen Rahmen eingelassen, welcher auf einen Centrifugalapparat aufgesetzt werden kann. Ein Schnurlauf vermittelt die Drehung.

Um den Inductionsdraht in leitende Verbindung mit anderen Apparaten bringen zu können, sind seine Enden mit zwei von einander isolirten Messingringen, welche auf die Axe aufgesteckt sind, verbunden. Auf diesen Ringen schleifen Federn oder Bürsten gleichfalls aus Messing, von welchen die Leitung nach aussen fortgesetzt werden kann.

Mit dem einen dieser Ringe ist noch ein anderer leitend verbunden, welcher ebenfalls von einer Feder tangirt wird. Dieser Ring ist nicht nach der ganzen Peripherie metallisch, sondern nur zur Hälfte. Derselbe kann auch von der Axe abgenommen und

durch andere ersetzt werden, bei welchen zwischen dem leitenden Theil der Peripherie und dem nichtleitenden ein anderes Verhältniss besteht. Auf diese Weise können aus dem Inductor die vollen abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Ströme abgeleitet werden oder intermittirende, welche bestimmten Theilen der elektromotorischen Kraft, die während einer Umdrehung des Apparates auftritt, entsprechen.

Um bei den Ringen, welche nicht nach der ganzen Peripherie metallisch sind, den leitenden Contact bei jeder beliebigen Stellung der Inductionsrolle gegen die Richtung der erdmagnetischen Kraft eintreten lassen zu können, sind die schleifenden Federn nebst den mit ihnen verbundenen Klemmschrauben an einer isolirten Scheibe angebracht, welche für sich drehbar ist. Ausserdem ist auf dem Centrifugalapparate noch das ganze, die Axe der Inductionsrolle tragende Gestell drehbar und auch dadurch eine Verschiebung des Contacteintrittes gegen die Richtung der erdmagnetischen Kraft ermöglicht.

I.

Die abwechselnd entgegengesetzt gerichteten Ströme eines Erdinductors üben auf die Magnetnadel eines Galvanometers keine ablenkende Wirkung aus, sobald die Inductionsrolle ununterbrochen mit dem Galvanometer verbunden bleibt und gleichförmig so rasch rotirt, dass die Dauer einer Umdrehung gegen die Schwingungsdauer der Magnetnadel sehr klein ist. Ist die leitende Verbindung zwischen der Rolle und dem Galvanometer nur während eines Theiles einer jeden Umdrehung vorhanden, so erhält die Magnetnadel im Allgemeinen eine Ablenkung, deren Sinn und Grösse abhängig ist von dem Verhältniss der positiven und negativen elektromotorischen Kräfte, welche während der Dauer des Contactes thätig sind.

Ich will hier nur den Fall betrachten, in welchem die Inductionsrolle während der einen Hälfte ihrer Umdrehung mit dem Galvanometer verbunden, während der anderen Hälfte aber isolirt ist. Ist die Anordnung so getroffen, dass während der Dauer des Contactes die elektromotorische Kraft einerlei Sinn hat, also etwa positiv ist, so geschieht auch die Ablenkung im Sinne der positiven Ströme. Verschiebt man den Eintritt des Contactes so,

dass ein Theil der positiven elektromotorischen Kräfte ausfällt und dafür ein Theil negativer gegen das Ende des Contactes eintritt, so wird der positive Ausschlag kleiner. Bei fortgesetzter Verschiebung des Contactes geht er endlich auf Null herab und dann auf die entgegengesetzte Seite.

Es ist aber zu bemerken, dass die Aufhebung des Ausschlages nicht dann eintritt, wenn der Eintritt des Contactes um ein Viertel einer Umdrehung verschoben ist, wenn also während der Dauer des Contactes ebenso grosse positive als negative Werthe der elektromotorischen Kraft vorhanden sind, die Verschiebung muss mehr als ein Viertel einer Umdrehung betragen, oder die negativen elektromotorischen Kräfte müssen überwiegen.

Hat man den Eintritt des Contactes um ein Viertel einer Umdrehung verschoben, so bleibt, wie bemerkt, ein positiver Ausschlag übrig. Schaltet man, ohne die Leitung zu unterbrechen, in dieselbe einen potentialfreien Widerstand etwa aus dem Kasten von Siemens ein, so wird dieser Ausschlag kleiner, er wird jedoch grösser, wenn der Widerstand in Gestalt einer Inductionsrolle eingeschaltet wird. Er wird noch grösser, wenn man in eine solche Rolle einen Eisenkern einschiebt. Die Grösse des Ausschlages kann man auch, wenn der Schliessungskreis etwa zwei flache Inductionsrollen besitzt, dadurch verändern, dass man diese übereinander legt, so dass sie von den Strömen entweder in gleichem oder in entgegengesetztem Sinne durchflossen werden.

In allen diesen Fällen kann man durch Verschiebung des Contacteintrittes den Ausschlag auch auf Null bringen und ändert sich die Grösse der nöthigen Verschiebung in demselben Sinne, wie die Grösse des Ausschlages bei ungeändertem Contacte.

Die Einstellung auf den Ausschlag Null ist auch abhängig von der Rotationsgeschwindigkeit des Inductors. Ist für eine bestimmte Geschwindigkeit die zum Ausschlag Null nöthige Verschiebung hergestellt und man steigert die Geschwindigkeit, so schlägt die Magnetnadel nach der positiven Seite aus, hingegen nach der negativen, wenn man die Geschwindigkeit vermindert. Analog vergrössert oder verkleinert sich auch ein vorhandener Ausschlag.

Wenn die vorhin beschriebenen Erscheinungen in exacter Weise zur Darstellung kommen sollen, so ist es nothwendig, dass die Rotation des Inductors eine gleichförmige sei. Handelt es sich jedoch nur darum, dieselben qualitativ zu beobachten, so gelingt dies auch noch bei einer schwankenden Drehungsgeschwindigkeit ganz leicht.

Die beschriebenen galvanometrischen Wirkungen der Inductionsströme lassen sich mit einem Spiegelgalvanometer sehr gut in objectiver Weise demonstriren, und da auch ihre Ableitung aus den Grundformeln der Inductionstheorie eine sehr einfache ist, so scheinen mir dieselben besonders geeignet, einerseits den Einfluss der Selbstinduction oder der Extrastrombildung auf den Verlauf eines elektrischen Stromes, anderseits die Umstände zu erläutern, von welchen die Grösse dieser Induction abhängig ist.

Zur Berechnung der in Rede stehenden Erscheinungen dient die Differentialgleichung

$$E = wi + P\frac{di}{dt}, \tag{1}$$

in welcher E die im Inductor thätige elektromotorische Kraft, w den Widerstand, P das doppelte Potential der aus dem Inductor, dem Galvanometer und der übrigen Leitung bestehenden Strombahn, i die Intensität des Stromes zur Zeit t bedeuten.

Rotirt die Inductorrolle um eine verticale Axe, so wirkt die horizontale Componente des Erdmagnetismus inducirend. Bezeichnet man die Intensität derselben mit T, die von den Drahtwindungen des Inductors umspannte Fläche mit F, die Anzahl der Umdrehungen, welche der Inductor in der Secunde macht, mit n, so kann man

$$E = 2n\pi FT \sin 2n\pi t = A \sin 2n\pi t \tag{2}$$

setzen. Wird dieser Werth in (1) eingeführt, so erhält man

$$i = Ce^{-\frac{wt}{P}} + \frac{A \sin 2n\pi(t-\delta)}{\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2P^2}}. \tag{3}$$

Darin bedeutet C die Constante der Integration, δ aber ist durch die zwei Gleichungen

$$\sin 2n\pi\delta = \frac{2n\pi P}{\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2P^2}}$$

$$\cos 2n\pi\delta = \frac{w}{\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2P^2}}$$

bestimmt.

Die galvanometrische Wirkung der intermittirenden Ströme ist durch das Product aus n in das Integral von idt bestimmt, letzteres ausgedehnt über jenen Theil der Dauer einer Umdrehung, innerhalb dessen der Stromkreis geschlossen ist. Vorausgesetzt ist dabei, dass die nach Eintritt der Unterbrechung noch vorhandenen elektrischen Bewegungen eine galvanometrische Wirkung nicht ausüben. Beginnt die Schliessung zur Zeit θ und dauert dann durch eine halbe Umdrehung, so ist θ die untere $\theta + \frac{1}{2n}$ die obere Grenze der Integration. Der Werth dieses Integrals soll mit J bezeichnet werden.

Man erhält für J folgende Formel:

$$J = \frac{PCe^{-\frac{w\theta}{P}}}{w}\left(1 - e^{-\frac{w}{2nP}}\right) + \frac{2A\cos 2n\pi(\theta - \delta)}{2n\pi\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2P^2}}.$$

Die Constante C kann man aus der Bedingung, dass zu Beginn der Schliessung kein Strom in der Leitung vorhanden, also für $t = \theta$, $i = 0$ ist, bestimmen. Diese Bedingung gibt die Gleichung

$$0 = Ce^{-\frac{w\theta}{P}} + \frac{A\sin 2n\pi(\theta - \delta)}{\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2P^2}}$$

Die Discussion der Formel für J wird erleichtert, wenn man die Werthe von $\sin 2n\pi\delta$ und $\cos 2n\pi\delta$ einführt. Es lässt sich dann J darstellen durch

$$J = \frac{Aw}{n\pi(w^2 + 4n^2\pi^2P^2)}(M\cos 2n\pi\theta + N\sin 2n\pi\theta)$$

und haben darin M und N die folgenden Bedeutungen:

$$M = 1 + \frac{2n^2\pi^2P^2}{w^2}\left(1 - e^{-\frac{w}{2nP}}\right)$$

$$N = \frac{n\pi P}{w}\left(1 + e^{-\frac{w}{2nP}}\right)$$

Ist z. B. $\theta = \frac{1}{4n}$, also der Fall, in welchem die während der Schliessung thätigen positiven und negativen elektromotorischen Kräfte des Erdmagnetismus sich aufheben, so wird

$$J = \frac{AP}{w^2 + 4n^2\pi^2P^2}\left(1 + e^{-\frac{w}{2nP}}\right)$$

Ist der Leitungswiderstand gross gegen $2nP$, so kann der Ausschlag der Galvanometernadel dem Potentiale des Stromkreises direct proportional angenommen werden.

Soll der Ausschlag Null werden, so muss dies auch für J der Fall sein. Es ergibt sich daraus die Gleichung

$$0 = M \cos 2n\pi\theta + N \sin 2n\pi\theta.$$

Der Werth von θ, welcher dieser Gleichung genügt, gibt den Zeitpunkt an, zu welchem der Eintritt des Contactes zu geschehen hat, damit $J = 0$ wird.

Da aus

$$\operatorname{tang} 2n\pi\theta = -\frac{M}{N}$$

für die Tangente von $2n\pi\theta$ ein wesentlich negativer Werth sich ergibt, so liegt $2n\pi\theta$ im zweiten oder im vierten Quadranten, es ist also θ im ersten Falle grösser als $\frac{1}{4n}$.

Der Werth von tang $2n\pi\theta$ ist nur von dem Verhältniss von w zu $2n\pi P$ abhängig. Setzt man

$$\frac{w}{2n\pi P} = x$$

so wird

$$\operatorname{tang} 2n\pi\theta = -\frac{x^2 + 1 - e^{-\pi x}}{x(1 + e^{-\pi x})}$$

und es ist leicht, zu jedem gegebenen Werthe von x den zugehörigen Werth von θ und damit auch den Winkel zu finden, um welchen man die Eintrittsstelle des Contactes am Apparate zu verdrehen hat. Wird die Stellung, bei welcher der Eintritt des Contactes mit dem grössten positiven Werthe der elektromotorischen Kraft zusammenfällt, als die Anfangsstellung betrachtet,

so ist der Verdrehungswinkel φ bestimmt durch

$$\cot g\,\varphi = \frac{x^2 + 1 - e^{-\pi x}}{x(1 + e^{-\pi x})}$$

Man erhält z. B.

für $x =$ 0·1	$\varphi =$ 30°50′	
0·5	25	
1·0	19	20
1·5	15	20
2	12	30

Wird x kleiner und kleiner gewählt, so wird φ immer grösser, und nähert sich einer bestimmten Grenze, welche durch die Gleichung

$$\cot g\,\varphi = \frac{\pi}{2}$$

gegeben ist und nahe 32°30′ beträgt. Die Summe der während des Contactes thätigen negativen elektromotorischen Kräfte ist dann mehr als dreimal so gross, als jene der positiven, durch welche ihre Wirkung aufgehoben erscheint.

Aus den obigen Formeln ist zu ersehen, dass die Einstellung auf die Ablenkung Null auch ein Mittel bietet, das Potential des Schliessungskreises zu bestimmen. Wird der Winkel φ gemessen, so erhält man etwa aus einer angefertigten Tabelle den zugehörigen Werth von

$$x = \frac{w}{2n\pi P},$$

aus welchem man P ableiten kann, wenn der Widerstand des Schliessungskreises und die Rotationsgeschwindigkeit des Inductors bekannt sind.

Die Kenntniss der letzteren ist nicht nothwendig, wenn es sich nur um relative Bestimmungen handelt. Schaltet man z. B. in den Schliessungskreis noch eine Rolle ein, deren Potential $\frac{1}{2}P'$, deren Widerstand w' ist, so muss im Allgemeinen der Contact um einen anderen Winkel φ' verschoben werden, damit die Nadel des Galvanometers die Ruhelage behauptet. Diesem Winkel

entspricht ein bestimmter Werth von x', und ist

$$x' = \frac{w + w'}{2n\pi(P + P')}$$

Aus der Gleichung

$$\frac{x}{x'} = \frac{w}{w + w'} \cdot \frac{P + P'}{P}$$

erhält man nunmehr das Verhältniss von P' zu P.

Die genaue Messung der Winkel φ und φ' setzt die richtige Orientirung des Apparates zur magnetischen Erdkraft und eine exacte Ausführung der Contactvorrichtung voraus. Dadurch wird die Anwendung dieser Methoden zur Potentialbestimmung erschwert. Eine relative Bestimmung lässt sich aber auch ohne jede Winkelmessung ausführen und zwar in folgender Weise.

In dem Schliessungskreise befinde sich neben dem Inductor und Galvanometer noch ein potentialfreier Rheostat. Der Contact werde so eingestellt, dass das Galvanometer keine Ablenkung zeigt. Bringt man in die Schliessung eine Rolle von dem Potentiale $\frac{1}{2}P'$ und dem Widerstande w', so wird die Magnetnadel des Galvanometers abgelenkt. Sie kann aber in die Ruhelage wieder zurückgebracht werden dadurch, dass man vom Rheostaten einen Widerstand w'' zur Leitung hinzufügt. Da in beiden Fällen die Stellung des Contactes dieselbe ist, so entspricht beiden derselbe Werth von x, es ist also

$$x = \frac{w}{2n\pi P} = \frac{w + w' + w''}{2n\pi(P + P')}$$

woraus sich

$$\frac{P'}{P} = \frac{w' + w''}{w}$$

ergibt. Der Widerstand w'' kann natürlich auch negativ, d. h. statt der Zugabe eine Wegnahme von Widerstand nothwendig sein.

Diese Methode der Potentialbestimmung ist insofern, dass sie keine Strommessung erheischt, einfacher als die Brückenmethode, sie steht aber gegen diese im Nachtheil durch die Forderung der

constanten Rotationsgeschwindigkeit des Inductors und auch dadurch, dass die Potentiale des Inductors und des Galvanometers bei jeder Bestimmung mitspielen, durch die Summe derselben also die kleinste Vergleichseinheit gegeben ist.

II.

Brough und Warren de la Rue geben nahe übereinstimmend an, dass ein Strom, dessen Intensität den zehnmillionsten Theil der elektromagnetischen Einheit (Milligramm, Millimeter, Secunde) beträgt, hinreiche, um ein Telephon zu erregen. Nach Ferraris (Atti della R. Acad. d. Sc. di Torino, Vol. XIII und in Carl's Repertorium XV. 121) ist die zur Tonerzeugung nöthige Stromintensität von der Höhe des Tons abhängig und nahe dem reciproken Quadrate der Schwingungszahl proportional. Für einen Ton von 430 Schwingungen ergibt sich nach Ferraris dieselbe Stromintensität, welche Brough und Warren de la Rue angeben.

Zur Beantwortung der Frage, ob der oben beschriebene kleine Inductor unter der elektromotorischen Wirkung der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus hinreichend starke Ströme liefern könne, um ein Telephon zum Tönen zu bringen, möge zunächst folgende Rechnung angestellt werden.

Die Grösse der im Inductor thätigen elektromotorischen Kraft ist durch den in der ersten Abtheilung aufgesetzten Ausdruck (2), nämlich durch

$$E = 2n\pi FT \sin 2n\pi t$$

gegeben.

Die Fläche F kann man nach der Formel

$$F = \frac{L(r_1 + r_0)}{4}\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{r_1 - r_0}{r_1 + r_0}\right)^2\right]$$

worin r_1 den äusseren, r_0 den inneren Radius der Rolle, L die Länge des aufgewickelten Drahtes bedeutet, berechnen. Aus den in der Einleitung mitgetheilten Daten erhält man $F = 926000$ Quadratmillimeter.

Die Intensität der Horizontalcomponente ist $T = 2$. Setzt man $n = 100$, so wird der Maximalwerth der elektromotorischen Kraft

$$2n\pi FT = 116.10^7,$$

er erreicht also den 94ten Theil der elektromotorischen Kraft 10887.10^7, welche das Daniell'sche Element besitzt.

Wendet man zur Bestimmung der Stromintensität i wieder die Gleichung

$$E = wi + P\frac{di}{dt} \qquad (1)$$

an, in welcher jetzt w den Widerstand und P das doppelte Potential der Schliessung, also des Inductors, der Leitung und des Telephons zusammengenommen, bedeuten, so erhält man wie früher

$$i = Ce^{-\frac{wt}{P}} + \frac{2n\pi FT \sin 2n\pi(t - \delta)}{\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2 P^2}}$$

Bleibt der Stromkreis dauernd geschlossen, so wird das in C multiplicirte Glied mit wachsender Zeit sehr bald verschwindend klein und bleibt i als eine einfache periodische Function mit der Amplitude

$$a = \frac{2n\pi FT}{\sqrt{w^2 + 4n^2\pi^2 P^2}} \qquad (4)$$

übrig.

Es ist noch zu bemerken, dass die Gleichung (1) der vorliegenden Aufgabe nicht vollkommen entspricht. Das Telephon ist kein einfacher Inductionsapparat, sondern zugleich ein elektromagnetischer Motor. Die Gleichung (1) sollte noch durch ein Glied, welches das Potential auf den beweglichen übrigens permanent magnetischen Anker, das vibrirende Plättchen, enthält, ergänzt werden und ausserdem müsste eine zweite Gleichung, die Bewegungsgleichung des Plättchens hinzukommen. Setzt man aber voraus, dass die Abweichung des Plättchens aus seiner Ruhelage immer der Intensität des Stromes, welcher das Telephon durchfliesst, proportional ist, dann enthält auch das Ergänzungsglied der Gleichung (1) den Factor $\frac{di}{dt}$, kann also in $P\frac{di}{dt}$ einbezogen gedacht werden.

Zur numerischen Berechnung von a sind i
von w und P erforderlich.

Der Widerstand des gesammten, aus In
und Telephon bestehenden Stromkreises beträgt
Siemens. Diese Zahl um fünf Procent vermin
Widerstand in elektromagnetischem Maasse, wen
des Erdmeridians als Längeneinheit genommen
also in Millimetern

$$w = 110.10^{10}$$

setzen.

Das doppelte Potential des Stromkreises wurd
meter gefunden oder in Millimetern

$$P = 804.10^{6}$$

Nimmt man wieder $n = 100$ an, so folgt

$$2n\pi P = 50{\cdot}5.10^{10}$$

Setzt man für die einzelnen Grössen in der Forme
sprechenden Zahlenwerthe ein, so erhält man

$$a = 9587.10^{-7}$$

also fast 10000mal so gross, als die oben angegebene
sität. Wenn man die von Ferraris gefundene Bez
die zur Erregung eines Telephons nöthige Strom
Quadrate der Schwingungszahl verkehrt proportio
richtig annimmt, so wäre für einen Ton von 100 Se
eine Intensität $= 18{\cdot}5.10^{-7}$ erforderlich. Der gefun
von a übersteigt diese Zahl noch immer um das 520f

Man sollte demnach erwarten, dass das Telepl
bindung mit dem Erdinductor sehr gut functioniren
der Ausführung des Versuches stellte sich jedoch d
Resultat durchaus nicht ein. Das Telephon reagi
Ströme des Erdinductors gar nicht. Als jedoch die
Wirkung der Horizontalcomponente durch einen der I
genäherten Magnet verstärkt wurde, gab das Tele
Ton und zwar einen gleichmässigen, einfachen Ton,
der Umdrehungszahl der Inductionsrolle entsprach.

Die Grösse der magnetischen Kraft, welche der Horizontalcomponente hinzugefügt werden musste, wurde nahe $=2$ gefunden. Eine doppelt so grosse Intensität des magnetischen Feldes und daher auch eine doppelt so grosse Amplitude a der Stromintensität, als die oben berechnete, war also genügend, um das Telephon zur leicht wahrnehmbaren Wiedergabe des Tons von 100 Schwingungen zu bringen.

Die Amplitude der Stromschwingungen kann man auch durch Vergrösserung der Umdrehungszahl der Inductionsrolle steigern, obwohl nur bis zu einer gewissen Grenze. Diese ist, wie die Formel (4) zeigt, für sehr grosse Werthe von n durch

$$a_1 = \frac{FT}{P}$$

gegeben. Im vorliegenden Falle ist

$$a_1 = 23000 \,.\, 10^{-7}$$

also nur 2·4mal so gross, als das schon oben berechnete a. In dem benützten Telephon ist der Eisenkern mit sehr viel Draht umwickelt, daher der grosse Werth des Potentials. Für ein Telephon mit weniger Drahtwindungen würde sich das Resultat günstiger stellen. Die Steigerung der Umdrehungszahl brachte den erwarteten Erfolg. Das Tönen des Telephons trat unter der alleinigen Wirkung der Horizontalcomponente des Erdmagnetismus schon bei einer Umdrehungszahl der Rolle von etwas mehr als 200 ein und bei 220 Umdrehungen war der entsprechende Ton sehr deutlich zu vernehmen. Der Werth von a wird für den letzteren Fall $= 16300 \,.\, 10^{-7}$.

Bei diesen Versuchen war das Telephon mit dem Inductor in dauernder Verbindung, so dass die vollen in der rotirenden Rolle inducirten Ströme auf das Telephon einwirkten.

Die Verbindung wurde nun der Art abgeändert, dass die Leitung nur während der halben Zeit jeder Umdrehung geschlossen, während der anderen Hälfte aber unterbrochen war. Es stellte sich nun ein ganz anderes Resultat heraus. Das Telephon tönte nunmehr sehr gut, auch bei der kleinen Zahl von 100 Umdrehungen in der Secunde, ohne dass es nothwendig war, die Hori-

zontalcomponente zu verstärken. Es trat jedoch nicht der tiefe, der Umdrehungszahl der Rolle entsprechende Ton auf, sondern ein knarrender aus höheren Tönen zusammengesetzter Klang.

Derselbe Erfolg trat auch ein, wenn die Verbindung zwischen Inductor und Telephon in der Weise eingerichtet wurde, dass die Leitung nur während eines kleinen Bruchtheils der Umdrehungszeit geschlossen, die übrige Zeit aber unterbrochen blieb. Das Tönen des Telephons war am intensivsten, wenn der Contact mit jener Stellung der rotirenden Rolle zusammenfiel, in welcher die inducirende Kraft des Erdmagnetismus ihr Maximum besitzt. Es blieb aber auch noch wahrnehmbar, wenn der Contact um mehr als zwei Drittel eines Quadranten gegen diese Stellung verdreht wurde.

Von den Ergebnissen der hier mitgetheilten Versuche ist vor Allem jenes hervorzuheben, welches die Bestimmung der zur Erregung des Telephons nöthigen Stromintensität betrifft. Eine solche Bestimmung hat allerdings keinen absoluten Werth, weil sie von der individuellen Beschaffenheit des Beobachters und des Telephons abhängig ist. In letzterer Beziehung kann ich z. B. anführen, dass ein nach dem System Siemens construirtes Telephon mit hufeisenförmigem Magnet auch den Ton von 100 Schwingungen in der Secunde schon unter der alleinigen Wirkung der Horizontalcomponente, wenn auch nur in geringer Intensität wiedergibt. Die ausserordentlich grosse Abweichung zwischen den von mir gefundenen Resultaten und den Beobachtungen der oben genannten Physiker kann jedoch nicht auf solche Eigenthümlichkeiten zurückgeführt werden, ihr Grund liegt nur in der Verschiedenartigkeit der Beobachtungsmethoden.

Die früheren Beobachtungen beziehen sich auf die Bestimmung der Intensität eines Stromes, der $n$mal in der Secunde unterbrochen das Telephon zu erregen vermag. Gegen eine solche Erregung erweist sich das Telephon sehr viel empfindlicher, als im vorliegenden Falle, in welchem die Erregung durch einen Strom von einfach periodischer Intensität hervorgerufen wird. Beobachtungen dieser Art scheinen mir aber in theoretischer Hinsicht von grösserem Werth zu sein, da nur bei solchen die Beschaffenheit der Ströme sich genau angeben lässt, und in dieser Beschaffenheit zugleich die Bedingungen zur Entstehung eines einfachen Tones

gegeben sind. Die Anwendung des Erdinductors zu solchen Untersuchungen ist jedoch nur für tiefere Töne eine leichte, für grosse Rotationsgeschwindigkeiten wird die Erhaltung eines constanten Contactes sehr schwierig. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn der Erdinductor durch einen Magnetinductor, wie z. B. den Sinusinductor von Kohlrausch ersetzt wird. Man kann auch die Ströme verwenden, welche eine schwingende magnetische Stimmgabel in einer benachbarten Rolle inducirt, doch wird in diesem Falle die Bestimmung der Intensität der Ströme sehr umständlich.

Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Trennung des Kupfers vom Cadmium.

Von G. Vortmann.

Das unterschwefligsaure Natron wurde schon zu wiederholten Malen in der analytischen Chemie als Mittel zur Trennung und Bestimmung von Metallen vorgeschlagen. Vohl[1] gründete auf das Verhalten desselben zu Arsen, Antimon und Zinn eine Methode zur Trennung des Arsens und Antimons vom Zinn; Flajolot[2] empfahl dasselbe Salz zur Bestimmung des Kupfers und wandte es auch zur Trennung dieses Metalles von allen aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen an. Nachdem das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu Cadmiumsalzen ebenfalls schon längere Zeit gut bekannt war, muss es beinahe auffallen, dass noch keine Versuche angestellt wurden, Kupfer und Cadmium aus ihren Lösungen mit Hilfe dieses Salzes zu scheiden. Nach meinen Versuchen ist die Trennung sehr leicht ausführbar und gibt, wie aus den Analysen ersichtlich ist, sehr befriedigende Resultate. Man verfährt folgendermassen: Die verdünnte schwefelsaure oder salzsaure Lösung der beiden Metalle wird mit soviel unterschwefligsaurem Natron versetzt, dass sie vollständig entfärbt ist und sodann zum Kochen erhitzt, wobei das Kupfer als schweres schwarzes Kupfersulfür sich abscheidet. Wurde kein zu grosser Überschuss des Fällungsmittels zugesetzt, so ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit nach 3 bis 5 Minuten dauerndem Kochen klar; sollte sie jedoch von ausgeschiedenem Schwefel sehr trübe erscheinen, so kocht man so lange, bis der letztere sich mit dem Kupfersulfür

[1] Ann. Chem. Pharm. 96. 240.

[2] Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

zusammengeballt und die Flüssigkeit sich geklärt hat; sodann filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet und glüht ihn mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom. Das Filtrat, welches nun alles Cadmium enthält, wird nach Zusatz von etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade auf einen kleinen Rest eingedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt und aus dem Filtrate das Cadmium auf übliche Weise durch Fällung als Carbonat bestimmt. Oder die von Kupfer befreite Lösung wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, auf dem Wasserbade digerirt, filtrirt und das Schwefelcadmium nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst; die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt und nun das Cadmium entweder durch Fällung als Carbonat oder als Sulfid bestimmt. Als Belege mögen folgende Analysen dienen:

1. 1·2885 Grm. krystallisirtes $CuSO_4$ und 1·0667 Grm. wasserfreies $CdSO_4$ gaben 0·4102 Grm. Cu_2S und 0·6558 Grm. CdO (berechnet wurden 0·4106 Grm. Cu_2S und 0·6564 Grm. CdO).
2. 1·0997 Grm. krystallisirtes $CuSO_4$ und 1·4855 Grm. $CdSO_4$ gaben 0·3506 Grm. Cu_2S und 0·9135 Grm. CdO (berechnet Cu_2S = 0·3501 und CdO = 0·9141).
3. 0·9518 Grm. krystallisirtes $CuSO_4$ und 0·7830 Grm. $CdSO_4$ gaben 0·3042 Grm. Cu_2S und 0·4829 Grm. CdO (berechnet Cu_2S = 0·3030 und CdO = 0·4818).
4. 0·6716 Grm. krystallisirtes $CuSO_4$ und 2·4523 Grm. $CdSO_4$ gaben 0·2147 Grm. Cu_2S und 1·7068 Grm. CdS (berechnet Cu_2S = 0·2138 und CdS = 1·6982).

In folgenden Analysen wurde nur das Kupfer bestimmt und das Cadmium im Filtrat nicht weiter berücksichtigt:

5. 1·0192 Grm. kryst. $CuSO_4$ gaben Cu_2S = 0·3254 Grm.
(berechnet Cu_2S = 0·3245 „)
6. 1·3950 Grm. kryst. $CuSO_4$ gaben Cu_2S = 0·4434 „
(berechnet Cu_2S = 0·4441 „)
7. 1·2429 Grm. kryst. $CuSO_4$ gaben Cu_2S = 0·3946 „
(berechnet Cu_2S = 0·3957 „)
8. 2·5294 Grm. kryst. $CuSO_4$ gaben Cu_2S = 0·8040 „
(berechnet Cu_2S = 0·8052 „)

Berechnet man zur besseren Übersicht die gefundenen Werthe auf Procente der berechneten, so erhält man folgende Zahlen:

1. Cu_2S = 99·90 pCt. und CdO = 99·91 pCt.
2. Cu_2S = 100·14 „ „ CdO = 99·93 „
3. Cu_2S = 100·39 „ „ CdO = 100·23 „
4. Cu_2S = 100·42 „ „ CdS = 100·50 „
5. Cu_2S = 100·27 „
6. Cu_2S = 99·84 „
7. Cu_2S = 99·72 „
8. Cu_2S = 99·85 „

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass die Trennung in schwefelsaurer Lösung leichter und sicherer auszuführen ist, als in salzsaurer und dass man den Niederschlag von Kupfersulfür sehr sorgfältig auswaschen muss, da sonst das Filter nach dem Trocknen brüchig ist.

Wien, im December 1880.

Druckfehler-Verzeichniss

zur Abhandlung H. Tornöe: „Über den Salzgehalt des Wassers im norwegischen Nordmeere nach den Resultaten der norwegischen Nordmeer-Expedition.“ Sitzungsber. LXXXI, II. Abth., April-Heft, Jahrgang 1880.
(Nachträglich vom Verfasser angegeben.)

Seite 941 bei Probe III, % Salz statt 2·309 zu setzen: 2·303.
„ 948 „ Nr. 87, Rubr. Breite statt 62°13′ zu setzen 62°23′.
„ 948 „ „ 91, „ „ „ 62°27′ „ „ 62°57′.
„ 950 „ „ 166, „ Länge „ 5°58′ „ „ 8°58′.
„ 951 „ „ 189, „ Temp. t° statt 1°4 „ „ 1°0.
„ 953 „ „ 238, „ Spec. Gew. $\frac{t^\circ}{4^\circ}$ statt 1·03785 zu setzen: 1·02785.
„ 953 „ „ 241, „ „ „ $\frac{17^\circ5}{17^\circ5}$ „ 1·02665 „ „ 1·02655.
„ 954 „ „ 253, „ Abgel. Spec. Gew. statt 1·0278 zu setzen: 1·0287.
„ 954 „ „ 254, „ Spec. Gew. $\frac{17^\circ5}{17^\circ5}$ „ 1·0276 „ „ 1·0267.
„ 954 „ „ 255, „ Temp. t° .... „ 6°2 „ „ 6°8.
„ 954 „ „ 260, „ Länge „ 21°54′ „ „ 21°57′.
„ 954 „ „ 262, „ Temp. unt. Ables. „ 5°0 „ „ 5°3,
„ 955 „ „ 286, „ Spec. Gew. $\frac{17^\circ5}{17^\circ5}$ „ 1·0274 „ „ 1·02645.
„ 955 „ „ 292. „ „ „ „ „ 1·0284 „ „ 1·0265.



Um den raschen Fortschritten der medicinischen Wissenschaften und dem grossen ärztlichen Lese-Publicum Rechnung zu tragen, hat die mathem.-naturwissenschaftliche Classe der kais. Akademie der Wissenschaften beschlossen, vom Jahrgange 1872 an die in ihren Sitzungsberichten veröffentlichten Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin in eine besondere Abtheilung zu vereinigen und von dieser eine erhöhte Auflage in den Buchhandel zu bringen.

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe werden daher vom Jahre 1872 (Band LXV) an in folgenden **drei** gesonderten **Abtheilungen** erscheinen, welche auch einzeln bezogen werden können:

I. Abtheilung: Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie und Paläontologie.

II. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Physik, Chemie, Mechanik, Meteorologie und Astronomie.

III. Abtheilung: Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Physiologie, Anatomie und theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Abhandlungen und das Verzeichniss der eingelangten Druckschriften voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Karl Gerold's Sohn (Wien, Postgasse 6) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden vom Jahre 1880 an noch in besonderen Heften unter dem Titel: „Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften" herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird wie bisher, 8 Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr.

